

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria Química

**ANÀLISI ECONÒMIC DE LA RECUPERACIÓ DE FÒSFOR I
NITROGEN MITJANÇANT PROCESSOS D'ADSORCIÓ I
BESCANVI IÒNIC EN EDARS**



Memòria

Autor:	Albert Guillem Ullés
Director:	José Luis Cortina Pallás
Co-Director:	César Alberto Valderrama Ángel
Convocatòria:	Gener 2018

Resum

Problemes associats al abocament d'aigües residuals riques en fòsfor i nitrogen, com per exemple la eutrofització, han provocat un augment en les exigències de les normatives que regulen les característiques de sortida de les aigües tractades en EDARs, les quals es preveu que siguin encara més restrictives amb el pas dels anys.

La recuperació de fòsfor i nitrogen suposa una oportunitat per a reduir la dependència de la roca fosfàtica, així com aconseguir complir la normativa actual d'abocament. A més, el producte a recuperar, pot ser comercialitzat com a fertilitzant ric en nutrients, de gran interès en el sector agrícola, oferint una oportunitat per reduir els costos o inclús rendibilitzar la inversió realitzada per a complir els estàndards requerits per la legislació.

Aquest projecte pretén estudiar la viabilitat econòmica de diferents tecnologies d'adsorció i bescanvi iònic per a la recuperació de fòsfor i nitrogen en les línies de tractament de l'EDAR El Prat de Llobregat. Així doncs, s'ha realitzat un estudi bibliogràfic de tecnologies i metodologies existents per a la recuperació d'aquests components i posteriorment s'ha escollit una tecnologia selectiva envers el fòsfor i una selectiva envers el nitrogen per a realitzar-ne el potencial econòmic, així com la seva viabilitat estructural i de compliment de la normativa. Les tecnologies escollides han estat Polonite® per a recuperar fòsfor per adsorció, i Zeolita Clinoptilolita per a recuperar nitrogen per adsorció mitjançant bescanvi iònic.

L'estudi de viabilitat mostra que és necessària una infraestructura molt extensa per a poder tractar amb bon rendiment d'eliminació tot el cabal d'entrada a les 12 línies que treballen en paral·lel a l'EDAR. A més, la variabilitat del preu de compra de l'adsorbent, així com el preu de venda del producte final com a fertilitzant, fa que l'estudi econòmic sigui complex i molt sensible als preus de mercat. Tot i així, a nivell legislatiu ambdues tecnologies permeten complir la normativa amb escreix, fet que permet considerar-les de gran interès en termes mediambientals.



Glossari

ACA	Agència Catalana de l'Aigua
A-CS	Acid-Treated Concrete Sludge
A-CSHS	Amorphous Calcium Silicate Hydrates
B-DASH	Breakthrough by Dynamic Approach in Sewage High Technology
C- P_2O_5	Citrate Soluble P_2O_5
CAPEX	Capital Expenditures
CFP	Cámara de Filtratge per Premsat
CPR	Chemical Phosphorous Removal
CS	Concrete Sludge
DBO	Demanda Bioquímica D'oxigen
DCP	Fosfat de Dicalci
DMPA	Directiva Marc sobre la Política d'Aigua
DQO	Demanda Química D'oxigen
EBPR	Enhanced Biological Phosphorous Removal
EDAR	Estació Depuradora d'Aigües Residuals
ERA	Estació de Regeneració d'Aigua
EUA	Estats Units d'Amèrica
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
HRT	Hydraulic Retention Time
IIAA	Intervenció Integral de l'Administració Ambiental
IMRAM	Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
MAP	Magnesium Ammonium Phosphate
MLIT	Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism
MTD	Millors Tècniques Disponibles
N_i	Ió Amoni
OPEX	Operating Expense
P_i	Ió Fosfat (PO_4^{3-})
PAdeCS	Phosphorus Adsorbent derived from Concrete Sludge
PE	Població Equivalent ($PE = \frac{DBO \left(\frac{kg}{dia}\right)}{0,054 \left(\frac{kg}{inab \cdot dia}\right)}$)
PSARI	Programa de Sanejament d'Aigües Residuals Industrials

SS	Sòlids en Suspensió
SV	Velocitat Espacial
TSS	Total Suspended Sòlids
UE	Unió Europea
WAS	Waste Activated Sludge
WSSI	Water and Soils Solutions International
WWTP	Wastewater Treatment Plant
XRF	X-Ray Fluorescence

Sumari

RESUM	I
GLOSSARI	III
SUMARI	V
ÍNDEX DE FIGURES	IX
ÍNDEX DE TAULES	XI
1. INTRODUCCIÓ	13
2. OBJECTIUS	15
2.1. Objectiu principal	15
2.2. Objectius previs.....	15
3. EL FÒSFOR	17
3.1. Característiques generals.....	17
3.2. Reserves de roca fosfòrica	17
3.3. Cicle del fòsfor.....	18
4. EL NITROGEN	21
4.1. Característiques generals.....	21
4.2. Cicle del nitrogen	21
4.2.1. Fixació	22
4.2.2. Assimilació	22
4.2.3. Amonificació	22
4.2.4. Nitrificació.....	23
4.2.5. Desnitrificació	23
5. EUTROFITZACIÓ	25
6. LEGISLACIÓ	27
6.1. Unió Europea	27
6.2. Govern d'Espanya	28
6.3. Generalitat de Catalunya	28
7. TECNOLOGIES DE RECUPERACIÓ DE FÒSFOR	31
7.1. Adsorció.....	31

7.1.1.	PAdCS	31
7.1.2.	Procés AKC	31
7.1.3.	Rintoru®	33
7.1.4.	Polonite®	37
7.1.5.	PhosphoReduc™	37
7.2.	Precipitació	38
7.2.1.	Fangs de formigó tractats amb àcid	38
7.2.2.	Kobe Harvest Project	41
7.2.3.	Phosnix®	42
7.2.4.	AirPrex®	43
7.2.5.	Struvia®	44
7.2.6.	Procés Stuttgart	45
7.2.7.	PhospaQ™	47
7.2.8.	NuReSys®-P	48
7.2.9.	ExtraPhos®	49
7.2.10.	Phosphogreen™	50
7.2.11.	WASSTRIP® i Pearl®	51
7.2.12.	Altres	53
7.3.	Comparativa.....	53
8.	TECNOLOGIES DE RECUPERACIÓ DE NITROGEN	57
8.1.	Adsorció i bescanvi iònic.....	57
8.1.1.	Extracció d'aire.....	57
8.1.2.	Bentonita.....	57
8.1.3.	Caolinita	58
8.1.4.	Zeolita.....	59
8.1.5.	Liqui-Cel® Membrane Contactors.....	60
8.1.6.	Altres	61
8.2.	Comparativa.....	61
9.	CAS D'ESTUDI	63
9.1.	EDAR El Prat de Llobregat.....	63
9.1.1.	Línia d'aigua	66
9.1.2.	Línia de fangs.....	67
10.	ESTUDI DEL POTENCIAL ECONÒMIC	69
10.1.	Polonite®	69
10.1.1.	CAPEX	69

10.1.2. OPEX	71
10.1.3. Ingressos	73
10.1.4. Balanç econòmic global.....	74
10.1.5. Viabilitat d'implementar la tecnologia a tota la EDAR.....	75
10.2. Zeolita Clinoptilolita	76
10.2.1. CAPEX.....	76
10.2.2. OPEX	78
10.2.3. Ingressos	79
10.2.4. Balanç econòmic global.....	80
10.2.5. Viabilitat d'implementar la tecnologia a tota la EDAR.....	80
CONCLUSIONS	83
BIBLIOGRAFIA	85



Índex de Figures

Figura 1. Reserves de roca fosfòrica en milers de tones mètriques (Font: U.S. Geological Survey, 2012)	18
Figura 2. Producció de roca fosfòrica en milions de tones mètriques (Font: U.S. Geological Survey, 2012)	18
Figura 3. Il·lustració esquemàtica del cicle del fòsfor (Font: Cornel, 2009)	19
Figura 4. Esquema general dels principals processos del cicle del nitrogen (Font: UPC, 2017)	22
Figura 5. Adsorbent PAdeCS per a la recuperació de fòsfor d'aigües residuals (Font: IMRAM, Tohoku University, 2017)[10]	31
Figura 6. Diagrama de flux del procés desenvolupat per AKC (Font: Japan Sewage Works Agency, 2012)	33
Figura 7. Adsorbent Rintoru® en pols (Font: Taiheiyo Cement Corporation, 2017)	34
Figura 8. Planta pilot (esquerra) i diagrama de flux del procés de recuperació de Pi amb A-CSHs (dreta)(Font: Okano, 2016)	34
Figura 9. Adsorbent Polonite® per a la recuperació de P d'aigües residuals (Font: Ecofiltration, 2017)	37
Figura 10. Material adsorbent (esquerra) i reductor de pH (dreta) utilitzats en la tecnologia PR-G-1005 (Font: WSSI, 2017)	38
Figura 11. Planta de recuperació d'estruvita procedent de fangs de l'EDAR Higashi-Nada (Font: AIRIES, 2015)	41
Figura 12. Diagrama de flux esquemàtic del procés de recuperació d'estruvita utilitzant Phosnix® (Font: ResearchGate, 2015)	42
Figura 13. Diagrama de flux general d'una EDAR utilitzant la tecnologia AirPrex® (Font: CNP, 2015) ..	43
Figura 14. Diagrama de flux esquemàtic del procés Struvia® amb configuració Turboflo® (Font: Re-Water Braunschweig, 2015)	45
Figura 15. Procés Stuttgart per a la recuperació de P a partir de fangs digerits d'aigües residuals (Font: ResearchGate, 2016)	46
Figura 16. Dades de concentració i eliminació de Pi a l'EDAR d'Olburgen durant 10 anys amb PhospaQ™ (Font: Ovivo, 2017)	48
Figura 17. Esquema general del tractament de fangs digerits mitjançant NuReSys®-P (Font: NuReSys, 2017)	49
Figura 18. Diagrama de flux general del procés de recuperació de fosfats mitjançant ExtraPhos® (Font: Budenheim, 2014)	50
Figura 19. Esquema general de tractament de fangs i formació d'estruvita mitjançant Phosphogreen™ (Font: Suez, 2016)	51
Figura 20. Diagrama de flux de recuperació d'estruvita mitjançant WASSTRIP® i Pearl® (Font: Ostara, 2017)	52

Figura 21. Potencials punts d'accés per a la recuperació de fòsfor i nitrogen en EDARs (Font: Egle, 2016)	53
Figura 22. Eficiència d'eliminació d' N_i de l'adsorbent Bentonita en funció de la concentració de l'influent (Font: Nadia, 2013)	58
Figura 23. Eficiència d'eliminació d' N_i de l'adsorbent Caolinita en funció de la concentració de l'influent (Font: Nadia, 2013)	59
Figura 24. Zeolites de Clinoptilolita (Font: Zeocat Soluciones Ecológicas, 2017)[55]	60
Figura 25. Representació esquemàtica dels processos que integren l'EDAR El Prat de Llobregat (Font: AMB, 2017)	66
Figura 26. Representació detallada dels processos que integren l'EDAR El Prat de Llobregat (Font: AMB, 2017)	68
Figura 27. Evolució de la producció de biosòlids a Catalunya (Font: ACA, 2015)	74

Índex de Taules

Taula 1. Propietats bàsiques del Fòsfor (Font: Lenntech, 2018)	17
Taula 2. Propietats bàsiques del Nitrogen (Font: RSC, 2017)	21
Taula 3. Valors límit de concentració total de P i N establerts per la normativa (Font: UPC, 2016)	27
Taula 4. Composició química del producte recuperat (A-CSHs-P)(Font: Okano, 2016)	36
Taula 5. Composició química de partícules de CS i altres mostres sòlides (Font: Okano, 2016)	40
Taula 6. Composició química del producte de P recuperat (Font: Okano, 2016)	40
Taula 7. Dades de rendiment de recuperació de P a l'EDAR de Olburgen utilitzant PhospaQ™ (Font: UK Water Projects, 2013)	47
Taula 8. Dades de rendiment de recuperació de fosfats d'EDARs que utilitzen la tecnologia NuReSys®-P (Font: NuReSys, 2017)	49
Taula 9. Comparativa de tecnologies de recuperació de fòsfor	55
Taula 10. Comparativa de tecnologies de recuperació de nitrogen	62
Taula 11. Característiques bàsiques de l'EDAR de El Prat de Llobregat (Font: AMB, 2017)	64
Taula 12. Característiques de les aigües residuals d'entrada i sortida total de l'EDAR El Prat de Llobregat l'any 2010 (Font: UPC, 2010)	65
Taula 13. Estimació dels costos de construcció d'un dipòsit de 1.000 m ³ per a implementar Polonite® en una de les línies de l'EDAR El Prat de Llobregat (Font: Blasco, 2010)	71
Taula 14. Balanç econòmic anual de la tecnologia Polonite® a l'EDAR El Prat de Llobregat	75
Taula 15. Balanç econòmic anual de la tecnologia Polonite® a l'EDAR El Prat de Llobregat	76
Taula 16. Estimació dels costos de construcció d'un dipòsit de 1.000 m ³ per a implementar la tecnologia d'adsorció amb Zeolita Clinoptilolita en una de les línies de l'EDAR El Prat de Llobregat (Font: Blasco, 2010)	78
Taula 17. Balanç econòmic anual de la tecnologia d'adsorció amb Zeolita Clinoptilolita a l'EDAR El Prat de Llobregat	80
Taula 18. Balanç econòmic anual de la tecnologia d'adsorció amb Zeolita Clinoptilolita a l'EDAR El Prat de Llobregat	81

1. Introducció

La producció de residus en estat líquid ha augmentat considerablement amb el pas dels anys. Aquesta tendència segueix a l'alça degut principalment al constant desenvolupament de l'activitat industrial, estretament relacionada amb l'evolució de la demografia. Aquest succés afecta directament a les aigües residuals que, tot i ser tractades en EDARs, tenen una elevada concentració de certs components entre els quals destaquen el fòsfor i el nitrogen.

El fòsfor és un recurs no renovable que s'extreu de la natura i les reserves cada cop són més baixes. Per tant, aconseguir fer viable econòmicament una reutilització d'aquest component per a ser utilitzat en altres sectors suposaria un avenç de gran magnitud. És especialment útil en la fabricació de detergents, fertilitzants d'alt rendiment agrícola i en l'elaboració d'aliments.

Per altre banda, el nitrogen és un dels components principals a l'atmosfera i segueix un cicle tancat de manera que és considerat un recurs renovable. Tot i així, cal controlar la seva presència en medis aquàtics, ja que un elevat contingut és altament nociu per a la salut humana i per als éssers vius que hi habiten. També resulta especialment útil en la fabricació de fertilitzants i explosius basats en nitrat d'amoni en contacte amb hidrocarburs.

El tractament en les estacions depuradores d'aigües residuals se centra principalment en la eliminació de matèria orgànica però manca una optimització en quant als processos de eliminació i recuperació de components essencials com són els anteriorment esmentats. Per mantenir-se dins els límits legals en quant al contingut d'aquests dos elements fonamentals, s'utilitzen principalment tècniques de precipitació química en el cas del fòsfor, les quals no permeten recuperar-lo per a poder ser utilitzat posteriorment; així com processos biològics en el cas del nitrogen. D'aquesta manera, la indústria del sector comença a plantejar-se noves i innovadores tècniques de reducció de dita concentració per a poder complir la normativa vigent i mirar de treure'n un benefici econòmic a més de reduir l'impacte ambiental que causen.

Així doncs, aquest projecte pretén estudiar la viabilitat econòmica de processos encara poc estudiats per a la recuperació i posterior utilització en altres àmbits tant del fòsfor com del nitrogen. Més concretament es centra en tècniques potencials d'adsorció i bescanvi iònic que puguin ser implementades per EDARs.

2. Objectius

2.1. Objectiu principal

L'objectiu principal d'aquest projecte és estudiar la viabilitat econòmica de la implementació de tècniques d'adsorció i bescanvi iònic per al tractament terciari d'aigües de rebuig procedents dels corresponents tractaments primaris i secundaris previs en estacions depuradores d'aigües residuals.

Aquest tractament terciari té com a finalitat la recuperació principalment de fòsfor i nitrogen per a reduir la seva concentració en aigües destinades a ser abocades evitant un efecte perjudicial per a la salut humana i altres éssers vius i, posteriorment, treure'n un benefici procedent de la venda del producte recuperat.

2.2. Objectius previs

Aquest objectiu principal requereix indirectament l'assoliment d'altres objectius previs els quals s'exposen a continuació de manera esquemàtica:

- Fer una recerca bibliogràfica de les característiques del fòsfor i nitrogen per a una posterior optimització dels processos als quals podrien ser sotmesos.
- Analitzar els possibles tractaments potencials d'eliminació i recuperació de components d'aigües residuals.
- Realitzar un dimensionament d'una nova fase de la planta depuradora existent per a adaptar-la a les necessitats que requereixen els processos definits.



3. El fòsfor

3.1. Característiques generals

El fòsfor, descobert per l'alquimista alemany Henning Brand el 1669, és un sòlid cerós de color blanc i insoluble en aigua que s'oxida espontàniament en presència d'oxigen. A causa de la seva reactivitat, el fòsfor no es troba natiu a la naturalesa, però forma part de nombrosos minerals. A continuació s'esmenten les propietats bàsiques d'aquest element (Taula 1)[68]:

Taula 1. Propietats bàsiques del Fòsfor (Font: Lenntech, 2018)

FÒSFOR		
Punt de fusió (°C)	Punt d'ebullició (°C)	Densitat (g/cm³)
44,2	280,0	1,82

El fòsfor, juntament amb el nitrogen i el potassi, és un dels principals macronutrients per a les plantes i algues. Aquestes utilitzen gran quantitat d'oxigen i prevenen que els rajos de sol entrin a l'aigua. Això fa que l'aigua sigui poc adequada per a la vida d'altres organismes. Aquest fenomen és conegut com eutrofització [68].

3.2. Reserves de roca fosfòrica

La roca fosfòrica és la principal font d'obtenció de fòsfor, la qual és un recurs limitat i les reserves mundials existents es van esgotant amb el pas dels anys. Si no es fa quelcom per a recuperar i reciclar fosfats es preveu que les reserves de roca fosfàtica s'esgotin en un període inferior a 200 anys. Aproximadament el 77% de les reserves mundials de roca fosfòrica es troben al Marroc y Sàhara Occidental (Figura 1), fet que el cataloga com a recurs estratègic a l'hora d'exportar-lo a la resta de territoris. Per altre banda, existeix una indústria darrere la producció de roca fosfòrica que es concentra al voltant del 80% a la Xina, als EUA, i al Marroc i Sàhara Occidental (Figura 2)[69].

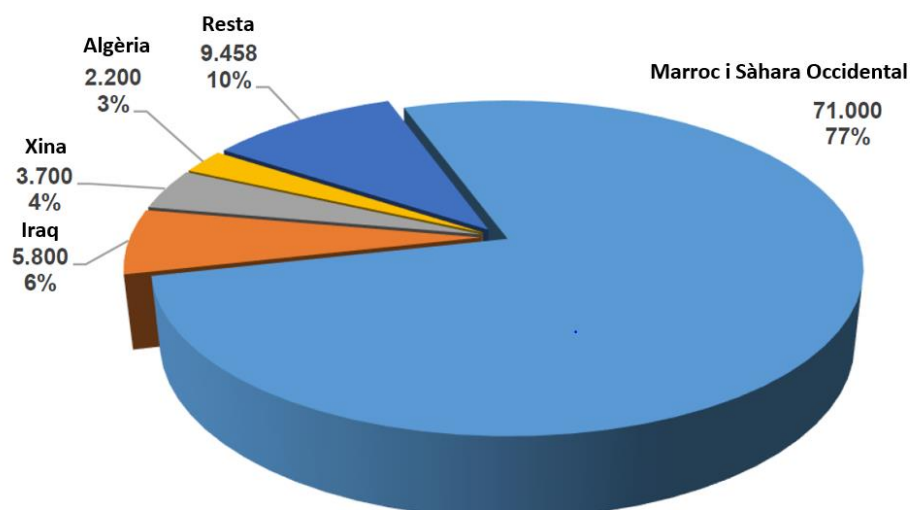


Figura 1. Reserves de roca fosfòrica en milers de tones mètriques (Font: U.S. Geological Survey, 2012)

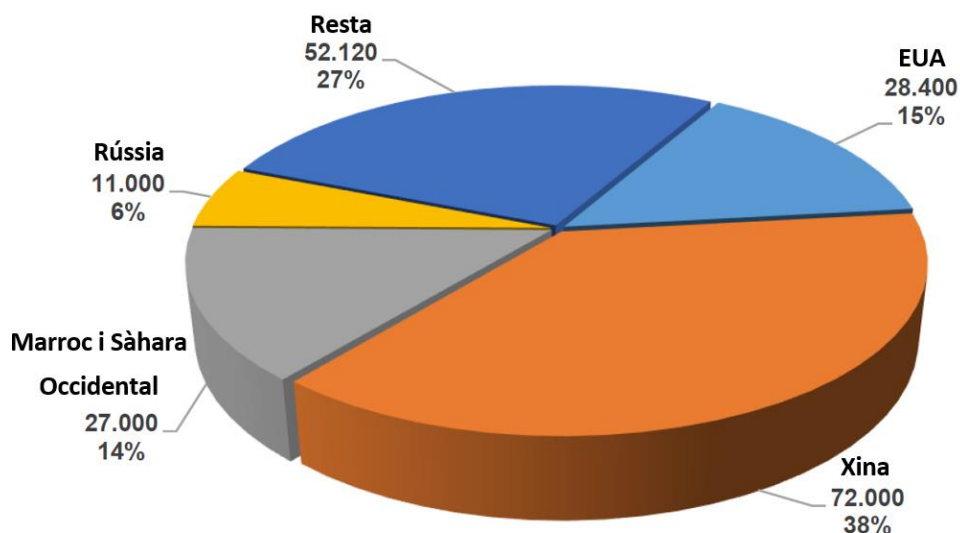


Figura 2. Producció de roca fosfòrica en milions de tones mètriques (Font: U.S. Geological Survey, 2012)

Actualment, en el camp de l'agricultura són necessaris fertilitzants fosfòrics per a desenvolupar les seves activitats. Així doncs, el constant augment del preu del fòsfor, degut a que cada cop les reserves són més escasses, ha generat gran interès per a desenvolupar i fer viables alternatives per a la recuperació de fòsfor.

3.3. Cicle del fòsfor

A la naturalesa, el fòsfor es pot trobar a l'aigua, al sòl i als sediments. Difereix dels altres grans cicles biogeoquímics ja que no inclou una fase en estat gasós (és generalment líquid a temperatures i pressions normals), encara que petites quantitats d'àcid fosfòric (H_3PO_4) poden trobar-se a l'atmosfera contribuint en alguns casos a la pluja àcida. Tant el cicle de l'aigua, com del carboni, nitrogen i sofre

inclouen almenys una fase en què l'element es troba en el seu estat gasós. Així doncs, el cicle del fòsfor gira bàsicament entorn de l'aigua, sòl i sediments, i a l'atmosfera es troba principalment en forma de partícules de pols. El fòsfor passa a través de diversos cicles interconnectats. El cicle inorgànic descriu el cicle de l'erosió, el transport als oceans, la sedimentació, l'aixecament tectònic i l'alteració del fosfat de les roques. El temps del cicle és de milions d'anys, és a dir que per als humans, el fosfat transportat en aquest cicle pot ser considerat com a 'perdut'.

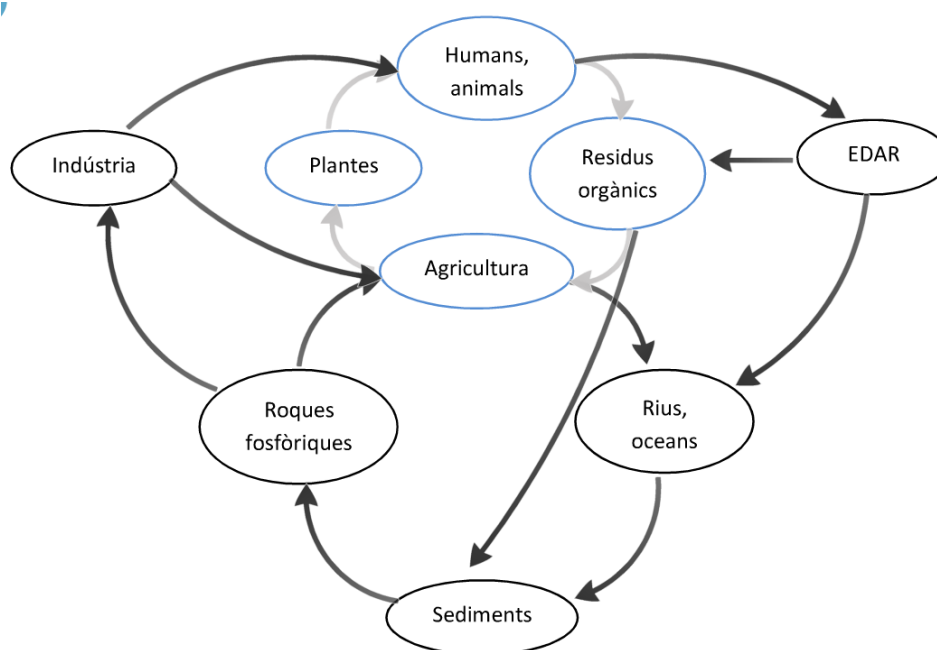


Figura 3. Il·lustració esquemàtica del cicle del fòsfor (Font: Cornel, 2009)

A part del cicle inorgànic del fòsfor, hi ha relacionats dos cicles orgànics que descriuen el fòsfor com a part de la cadena alimentària. Un dels cicles té lloc a terra (sòl-plantes-humans/animals-residus orgànics) i l'altre a l'aigua. El temps de cicle d'aquests cicles és d'entre unes setmanes i fins a un any (Figura 3)[69].

El fòsfor es troba principalment a les formacions de roques i sediments dels oceans en forma de sals de fosfat, que s'alliberen a la intempèrie quan plou i es dissolen a l'aigua del sòl que serà absorbida per les plantes. A causa de que les quantitats del fòsfor del sòl són generalment petites, sol ser el factor limitant pel creixement vegetal. És per això que els éssers humans sovint apliquen fertilitzants de fosfat a les terres agrícoles.

El cicle del fòsfor a través de plantes i animals és molt més ràpid que a través de roques i sediments. Els fosfats es desplacen des de les plantes als animals quan els herbívors mengen plantes i quan els carnívors mengen herbívors. Els fosfats absorbits a través del consum, finalment tornen al sòl a través de l'orina i els excrements, així com en la descomposició final dels animals i les plantes quan moren.

Després d'això, el fòsfor acaba novament en els sediments o formacions rocoses, romanent allà durant milions d'anys, fins que s'allibera de nou i el cicle torna a començar.

A l'ecosistema aquàtic, els fosfats entren a les vies fluvials a través del vessament de fertilitzants, la filtració d'aigües residuals, dipòsits de minerals naturals i els residus d'altres processos industrials. Aquests fosfats tendeixen a assentar-se al fons de l'oceà i dels llacs. Amb l'agitació dels sediments, els fosfats poden tornar a introduir-se al cicle del fòsfor, però la causa més freqüent de reinserció al cicle és l'erosió. Les plantes aquàtiques consumeixen el fosfat de l'aigua, que després viatja a través de successives etapes de la cadena alimentària aquàtica.

Aquests cicles naturals, tancats originalment, s'interrompen quan els compostos de fòsfor dels excrements d'animals i humans no s'utilitzen en la fertilització. Llavors, el fosfat contingut en les aigües residuals, és parcialment transportat als oceans a través del sistema de descàrrega, i parcialment fix en els fangs de les aigües residuals, que són dipositats en abocadors o incinerats [69].

4. El nitrogen

4.1. Característiques generals

El nitrogen, element que va ser descobert el 1772 per Daniel Rutherford, és un gas incolor i inodor format per molècules de N_2 . La molècula es molt poc reactiva degut al fort enllaç triple entre els seus àtoms. Aquest element constitueix el 78% en volum de l'atmosfera terrestre, i en elevades concentracions pot ser altament nociu, tant en estat gas com en estat líquid en forma d'amoni o altres estructures [63]. A continuació s'esmenten les propietats bàsiques d'aquest element (Taula 2)[65]:

Taula 2. Propietats bàsiques del Nitrogen (Font: RSC, 2017)

NITROGEN		
Punt de fusió (°C)	Punt d'ebullició (°C)	Densitat (g/cm ³)
210,0	195,8	$1,15 \cdot 10^{-3}$

El nitrogen és necessari per a que els organismes es mantinguin vius i creixin, i és un component essencial dels àcids nucleics i dels aminoàcids. Mostra gran versatilitat degut a que està present en diferents compostos i té diversos estats d'oxidació. A més, pot formar part d'estructures orgàniques, com per exemple proteïnes, o d'estructures inorgàniques, com per exemple amoníac [64].

4.2. Cicle del nitrogen

El cicle del nitrogen consta de diferents etapes, l'última de les quals fa d'enllaç amb la primera. D'aquesta manera, es considera un cicle que mai acaba i permet que aquest element no s'esgoti. El nitrogen es considera un recurs renovable, fet que no succeeix amb altres elements els quals depenen de reserves i jaciments en explotació (com per exemple en fòsfor). A continuació es defineixen els diferents processos que integren el cicle (Figura 4).

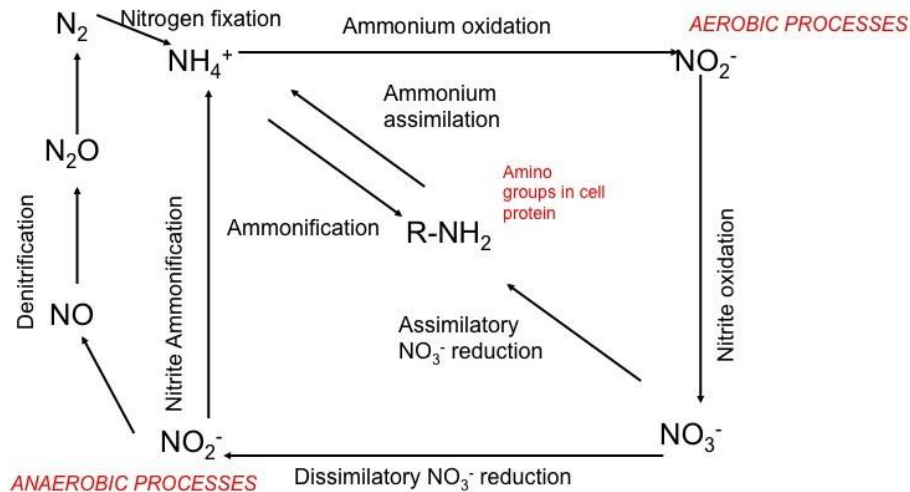


Figura 4. Esquema general dels principals processos del cicle del nitrogen (Font: UPC, 2017)

4.2.1. Fixació

El procés de fixació consisteix en transformar N_2 (atmosfèric) en amoni (NH_4^+). Existeixen dos tipus de fixació: la fixació abiòtica i la fixació biològica. En el primer cas, la transformació es produeix per fenòmens naturals d'alta energia (llampecs, focs forestals i fluxos de lava), els quals trenquen els enllaços triples de les molècules de N_2 i es generen àtoms individuals de N llestos per a ser transformats. En el segon cas, es produeix una fixació simbiòtica o no simbiòtica. En la fixació simbiòtica els bacteris estan en simbiosi amb plantes. D'aquesta manera, la planta proporciona nutrients als bacteris mentre que aquests fixen el nitrogen a través de la planta. En el cas de la fixació no simbiòtica, són bacteris de vida lliure (com per exemple cianobacteris) els que realitzen el procés [64].

4.2.2. Assimilació

En el procés d'assimilació, l'amoni es transforma en nitrogen orgànic. L'amoni produït s'incorpora ràpidament en proteïnes i altres compostos a través de la planta amfitriona, el mateix bacteri, o un altre organisme del sòl. Posteriorment, és incorporat per altres organismes situats més amunt dins la cadena alimentària (herbívors, carnívors, etc.) [64].

4.2.3. Amonificació

En el procés d'amonificació (o mineralització), el nitrogen orgànic es torna a convertir en nitrogen inorgànic un cop els organismes moren. Això es degut a que els bacteris de descomposició consumeixen la matèria orgànica i una quantitat significativa del N contingut en l'organisme mort es transforma en amoni [64].

4.2.4. Nitrificació

En el procés de nitrificació, una part de l'amoni produït per la descomposició es converteix en nitrat (NO_3^-). Aquesta etapa requereix presència d'oxigen i per tant, es duu a terme en ambients rics en oxigen com per exemple aigües que flueixen i capes de la superfície dels sòls. La càrrega positiva dels ions d'amoni evita que aquest sigui lixiviat del sòl per les pluges. Per contra, l'ió nitrat amb càrrega negativa pot ser lixiviat del sòl, fet que disminueix la fertilitzat i enriqueix de nitrat les aigües corrent tant de la superfície com del subsòl [64].

4.2.5. Desnitrificació

En el procés de desnitrificació, les formes oxidades com el nitrat o el nitrit (NO_2^-) es converteixen en N_2 i, en quantitat inferior, en gas òxid nitrós (N_2O). El N_2O té repercussions important envers el medi ambient, ja que és un gas que produeix efecte hivernacle. En aquesta etapa també es genera amoníac (NH_3) [64].

5. Eutrofització

L'eutrofització és un fenomen que es dona en medis aquàtics que consisteix en una proliferació excessiva de plantes que no permet la penetració de llum, evitant la fotosíntesi y provocant la mort de la vida vegetal. Les bactèries presents oxiden la matèria vegetal i en el procés es redueix la concentració d'oxigen en dissolució provocant la mort de la resta d'organismes presents a l'aigua.

Aquest fenomen es produeix per un increment dels nutrients presents a l'aigua, especialment nitrogen i fòsfor, i pot ser d'origen natural o antropogènic. En cas de ser d'origen natural, es tracta d'un procés lent on els sistemes aquàtics reben nutrients d'animals i plantes com a conseqüència de l'erosió. Si es tracta d'origen antropogènic, és un procés molt més ràpid i es genera per l'abocament de residus urbans i industrials.

Per a que es dugui a terme la eutrofització es necessària la presència d'un excés de nutrients entre els que destaquen el carboni, el nitrogen i el fòsfor. La proporció habitual acceptable entre ells en aigües continentals (C:N:P) és de 100:15:1. En aquest sentit, les mesures per a prevenir la eutrofització estan enfocades a limitar l'abocament principalment de fòsfor i nitrogen [66].

La FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) va establir el 1997 que els principals efectes que provoquen la presència d'aquests components en proporció desmesurada son:

- Augment de la producció de fitoplàncton i algues.
- Modificació de les característiques de l'habitat degut a la transformació del conjunt de plantes aquàtiques.
- Substitució d'espècies íctiques desitjable per altres menys cotitzades.
- Producció de toxines per a determinades algues.
- Increment dels costos d'operació dels sistemes públics de proveïment d'aigua, a més de problemes de gust i olor, especialment durant períodes de proliferació d'algues.
- Desoxigenació de l'aigua, especialment al finalitzar les situacions de proliferació d'algues, que normalment dona lloc a un increment de mortalitat de peixos.
- Obstrucció de canals de reg per acumulació de males herbes aquàtiques.
- Reducció de la possibilitat d'utilitzar aigua per a fins recreatius degut als fangs i olors molestes produïts per la descomposició d'algues.
- Impediments per a la navegació degut al creixement de denses masses de males herbes.
- Pèrdues econòmiques degudes a la modificació de les espècies íctiques, mortalitat de peixos, etc.

Per altre banda, el nitrogen present en aigües residuals en forma d'amoníac, amoni i nitrat també comporta, a part de l'eutrofització, altres problemes:

- L'amoníac és oxidat per bactèries a nitrit i nitrat, provocant el consum d'oxigen en dissolució.
- La nitrificació descontrolada de l'amoníac causa un descens del pH.
- Els canvis de temperatura i pH poden modificar l'equilibri entre amoni i amoníac, produint un augment de l'amoníac present, tòxic per a organismes aquàtics.
- Els nitrits i nitrats poden arribar a recursos hídrics subterranis considerats aptes per al consum. Les altes concentracions de nitrits poden provocar metahemoglobinèmia en bebès y promoure la formació de nitrosamines. Com a resultat, l'aigua ha de des nitrificar-se en plantes potabilitzadores.
- En les capes del sòl lliures d'oxigen, la desnitrificació pot causar la aparició de fangs i la descomposició anaeròbica, generant metà.

En els últims anys, s'ha pres consciència de la importància de millorar les condicions de les aigües residuals per evitar aquests problemes. Aquest fet ha provocat una major exigència en les normatives que regulen les característiques dels productes abocats això suposa un gran esforç per a les EDARs, principalment dissenyades per a eliminar la DQO (Demanda Química d'Oxigen) de les aigües residuals, i no per a eliminar nitrogen, fòsfor i altres substàncies [66].

6. Legislació

Per a controlar les característiques de les aigües residuals, i garantir uns nivells de concentració no nocius de nutrients i altres components és necessària una normativa estricta que ho reguli. Més particularment, en el cas del fòsfor i nitrogen els límits de concentració total segons la normativa vigent són els següents (Taula 3)[66]:

Taula 3. Valors límit de concentració total de P i N establerts per la normativa (Font: UPC, 2016)

	Concentració
Fòsfor total	1 mg/L
Nitrogen total	10 mg/L

El 22 de juliol de 2002, la Unió Europea (UE) va aprovar el VI Programa d'acció en matèria de medi ambient, que incideix, entre d'altres, en els àmbits prioritaris d'actuació sobre productes químics i plaguicides i sobre la qualitat elevada de l'aigua. A partir d'aquest programa, la Generalitat de Catalunya va aprovar el 2003 el Programa de Sanejament d'Aigües Residuals Industrials (PSARI) i el Programa de Sanejament d'Aigües Residual Urbanes (PSARU) el 2005, encara vigents actualment. A continuació s'esmenten les principals referències legals en relació al present PSARI del 2003 [67].

6.1. Unió Europea

- Directiva 76/464/CEE, relativa a la contaminació causada per determinades substàncies perilloses abocades al medi aquàtic de la Comunitat Europea, i Directiva 80/68/CEE, relativa a la protecció de les aigües subterrànies contra a contaminació causada per determinades substàncies perilloses.
- Directiva 91/271/CEE, sobre tractament d'aigües residuals urbanes que inclou paràmetres de DQO, DBO, nitrogen i fòsfor, entre d'altres. La directiva 98/15/CE modifica determinats requisits dels continguts de nitrogen i fòsfor en els abocaments.
- Directiva 96/61/CE, relativa a la prevenció i el control integrats de la contaminació, coneguda com a Directiva IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control), tractament integrat en les emissions industrials contaminants i la seva minimització d'acord amb l'aplicació de les anomenades Millors Tècniques Disponibles (MTD), que determinen els límits d'emissió de contaminants que cal fixar en les autoritzacions o els permisos corresponents d'explotació d'una instal·lació industrial.
- Directiva 2000/60/CE anomenada DMPA (Directiva Marc sobre la Política d'Aigua) del Parlament Europeu, per la qual s'estableix un marc comunitari comú en la política d'aigües:

enfocament renovat de la gestió i la protecció del medi aquàtic sobre la base del Pla de gestió de conca fluvial. La Decisió 2455/2001/CE fixa la llista d substàncies prioritàries.

6.2. Govern d'Espanya

- Reial decret 1664/1998, pel qual s'aproven els plans hidrològics de conca, en particular el Pla hidrològic de les coques internes de Catalunya.
- Reial decret legislatiu 1/2001, pel qual s'aprova el Text refós de la Llei d'aigües: modificació de la Llei d'aigües amb un primer apropament a la DMPA.
- Normatives d'abocament i objectius de qualitat del medi receptor: Llei 22/1988 i Reial decret 1471/1989, pel qual s'aprova el Reglament de la llei de costes; Reial decret 849/1986, pel qual s'aprova el Reglament del domini públic hidràulic; transposicions de la directiva 76/464/CEE i "filles" per Reial Decret 258/1989 i Reial decret 995/2000, pel qual es fixen els objectius de qualitat a determinades substàncies contaminants i es modifica el Reglament del domini públic hidràulic; Reial decret 927/1988, pel qual s'aprova el Reglament de l'administració pública de l'aigua i de la planificació hidrològica.
- Llei 16/2002 de referent a la Directiva IPPC.

6.3. Generalitat de Catalunya

- Llei 8/1987, municipal i de regim local de Catalunya.
- Llei 19/1991, de reforma de la Junta de Sanejament.
- Llei 7/1994, de modificació de la Llei 19/1991.
- Llei 3/1998, de la Intervenció Integral de l'Administració Ambiental (IIAA): establiment a l'àmbit territorial català del sistema d'intervenció administrativa en les activitats susceptibles d'afectat el medi ambient, la seguretat i salut de les persones, prenent com a model la Directiva IPPC, i el Decret 136/1999, pel qual s'aprova el Reglament general de desplegament de la Llei 3/1998 i posterior revisió per Decret 143/2003. Cal remarcar la institucionalització dels acords voluntaris o els convenis mediambientals entre l'administració i una empresa o sector industrial determinat per fixar els límits d'emissió dels contaminants no regulats o, si es tracta de substàncies regulades, per establir uns límits més rigorosos, i les seves prescripcions tècniques associades.
- Llei 25/1998, de mesures administratives, fiscals i d'adaptació a l'euro, que inclou la creació de l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA).
- Edicte del 1999 de les determinacions de contingut normatiu del Pla hidrològic de les conques internes de Catalunya.

- Llei 6/1999, d'ordenació, gestió i tributació de l'aigua: en la mateixa línia de la DMPA, planteja la planificació hidrològica del Districte de Conca Fluvial de Catalunya. Crea el cànon de l'aigua i fixa el regim economicofinancer, el qual es desenvolupa mitjançant el Decret 103/2000, pel que s'aprova el Reglament dels tributs gestionats per l'ACA.
- Decret 130/2003, pel qual s'aprova el Reglament dels serveis públics de sanejament amb la inclusió de valors límit de paràmetres contaminants específics.

7. Tecnologies de recuperació de Fòsfor

7.1. Adsorció

7.1.1. PAdeCS

L'empresa Nippon Concrete Industries ha desenvolupat un procés de fabricació d'un adsorbent anomenat PAdeCS (Phosphorus Adsorbent derived from Concrete Sludge) per recuperar fosfats d'aigües residuals (Figura 5). Amb el desenvolupament d'aquest adsorbent es pretén aconseguir un reciclatge econòmic dels fangs de formigó així com establir una cadena de subministrament d'adsorbents per a la recuperació de P [3].

Per a produir PAdeCS els fangs de formigó són barrejats amb aigua a temperatura ambient a pressió atmosfèrica i després de separar la fracció sòlida de la líquida, els sòlids són deshidratats, assecats i polvoritzats. La fase aquosa (alcalina i rica en calci) és utilitzada per a l'adsorció de CO_2 generant un precipitat ric en $CaCO_3$ amb una puresa de més del 95% del pes en sec, utilitzat com a l'adsorbent anomenat PAdeCS. Aquest producte té la capacitat de recuperar amb rapidesa P_i de solucions aquoses quedant adherit al adsorbent. Pot ser comercialitzat i subministrat a gran escala, fet que també permet el seu ús com a neutralitzador de pH d'aigües àcides [3]. Segons estudis a petita escala, s'ha aconseguit reduir la concentració de P d'una solució amb una concentració inicial de 100 mg P/L fins a 0,83 mg/L després d'addicionar aquest adsorbent, aconseguint una recuperació de fosfats del 99% [58].



Figura 5. Adsorbent PAdeCS per a la recuperació de fòsfor d'aigües residuals (Font: IMRAM, Tohoku University, 2017)[10]

7.1.2. Procés AKC

La companyia Asahi Kasei Chemicals Corporation ha desenvolupat un material de ràpida adsorció de P que consisteix en boles de ceràmica amb intercanvi de ions [8, 9]. Les boles de ceràmica, que tenen un

diàmetre mitjà de 0,55 mm i una porositat del 85%, mostren gran especificitat envers l'ió fosfat (P_i) degut a que la alta porositat permet una difusió ràpida i una adsorció fluida de les partícules d'aquest ió [3]. A més, al ser un material ceràmic és estable en un ampli rang de pH (de 2 a 14) i manté alta capacitat d'adsorció després de ser utilitzat més de 100 vegades.

Experiments de demostració a gran escala han estat supervisats per l'agència de treball d'aigües residuals del Japó per determinar el rendiment d'aquest material per a la recuperació de fosfats d'un efluent de $89000 \text{ m}^3/\text{d}$ procedent del tractament secundari de l'EDAR de Kasumigaura (Japó) [7]. L'EDAR en qüestió utilitza un procés de fangs activats convencional i descarrega el cabal procedent del tractament secundari al llac Kasumigaura, 2n llac més gran de Japó amb 220 km^2 de superfície, fet que requereix un control exhaustiu de la composició de l'efluent [4, 6]. L'efluent conté 1-3 mg P/L i és desitjable eliminar gran part d'aquest component per a controlar la eutrofització que es produeix al llac.

El sistema AKC®, el qual ha estat aprovat com a tecnologia innovadora de recuperació de P en EDARS pel MLIT (Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism) de Japó [5], consta de 3 fases diferenciades:

- Eliminació de P_i per adsorció de l'efluent procedent del tractament secundari.
- Desorció de P_i de l'adsorbent amb una solució de NaOH.
- Recuperació de P_i de la solució alcalina per precipitació mitjançant $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Durant el procés d'experimentació, es van utilitzar tres reactors de columna d'adsorció empaquetada amb una velocitat espacial (SV) de 20 h^{-1} . Mentre dos dels reactors treballaven eliminant fosfats de l'efluent del tractament secundari, P_i era separat al reactor restant utilitzant una solució amb 5% de NaOH treballant a una SV de 3 h^{-1} (Figura 6). Els sòlids en suspensió (SS) eren eliminats de l'efluent abans d'iniciar-se el procés mitjançant un mecanisme de filtratge amb sorra per evitar la obstrucció de la columna del reactor [3].

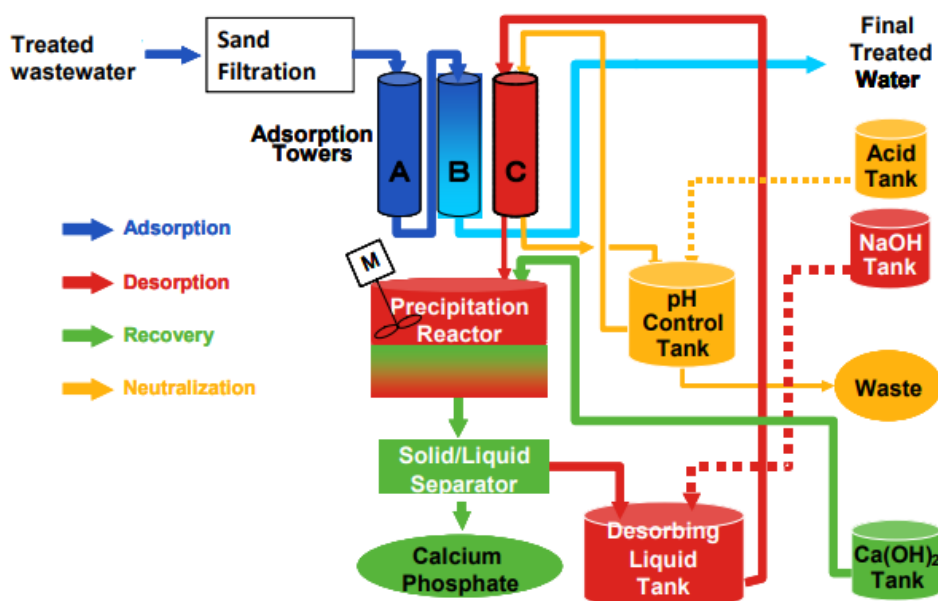


Figura 6. Diagrama de flux del procés desenvolupat per AKC (Font: Japan Sewage Works Agency, 2012)

La planta on es realitzaven els experiments té una capacitat de tractament mitjana de $500 \text{ m}^3/\text{d}$ i el procés és operat utilitzant un sistema de control totalment automatitzat. Aproximadament el 97% del P va ser eliminat, reduint la concentració total de P en l'aigua tractada a menys de 0.05 mg/L , i posteriorment recuperat mitjançant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ amb una rang de fracció molar Ca/P de 2,0-2,5. El producte recuperat contenia aproximadament un 16% de P del seu pes en sec i els nivells de metalls pesats com per exemple As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb i Zn eren negligibles en base a la legislació japonesa. A més, l'adsorbent pot ser utilitzat de manera reiterada després de ser rentat amb una solució de 7,5% de NaOH [3].

Aquest procés té diversos avantatges respecte altres sistemes de recuperació de fosfats com per exemple la precipitació química ja que l'adsorbent presenta gran selectivitat envers P_i i el producte recuperat conté menys impureses, a més d'utilitzar menys quantitat de productes químics i, per tant, generar menys quantitat de fangs. Per últim, la rapidesa amb que s'elimina el P permet una major compactació dels reactors. Així doncs, s'estima que la implementació d'aquesta tecnologia podria permetre recuperar aproximadament 250 t/any de producte ric en fosfats de gran interès en la indústria agrícola i de passada reduir l'abocament de P al llac Kasumigaura.

7.1.3. Rintoru®

Les companyies Taiheiyo Cement Corporation i Onoda Chemical Industry han desenvolupat un nou adsorbent de baix cost compost per A-CSHs (Amorphous Calcium Silicate Hydrates) patentat amb el nom de "Rintoru®" el qual està caracteritzat per tenir una alta capacitat de recuperació de P_i en dissolucions aquoses, permetent utilitzar el producte recuperat com a fertilitzant [12].

Rintoru®, que té una fracció molar Ca/Si superior a 1, pot ser sintetitzat utilitzant materials de baix cost com són la roca silícia i l'hidròxid de calci, els quals poden obtenir-se il·limitadament. Més concretament, conté polímers de silicat de cadena curta units mitjançant enllaços iònics amb Ca^{2+} en contacte amb dissolucions aquoses (figura 7) [3].



Figura 7. Adsorbent Rintoru® en pols (Font: Taiheiyo Cement Corporation, 2017)

Planta pilot

La companyia Mikuni Pharmaceutical Industry va desenvolupar una planta pilot per a realitzar experiments de recuperació de P “in situ”, el qual pot ser carregat en un camió de dues tones aproximadament i transportat a una EDAR on el P sigui recuperat a partir d'un corrent líquid de fangs de digestió anaeròbia (figura 8). El volum reduït de la planta pilot es deu a la simplicitat del procés de recuperació de P utilitzant l'adsorbent descrit [3].

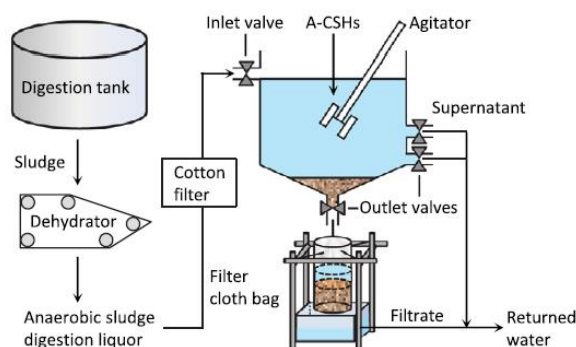


Figura 8. Planta pilot (esquerra) i diagrama de flux del procés de recuperació de P_i amb A-CSHs (dreta)(Font: Okano, 2016)

El sistema consta d'un reactor de 1000 L de 1,3 m d'alçada i 1,2 m de diàmetre. La part inferior del reactor té forma de con circular invertit, especialment dissenyat per a recollir sòlids de P_i per sedimentació. El reactor està equipat amb un agitador de dos fulles (model KP4002B, Hanwa Kakoki Co., Osaka, Japó) per a realitzar una barreja de forma mecànica. Els fangs procedents d'una EDAR són filtrats prèviament per una membrana que separa el sòlid del líquid i la part líquida recorre una mànega fins a arribar a una vàlvula d'entrada situada a la part superior del reactor. A més, consta de dues vàlvules de sortida als laterals per drenar el líquid menys dens mentre que una vàlvula

inferior permet la sortida de sòlids rics en P_i . Totes les vàlvules tenen un diàmetre interior de 5 cm i eren operades manualment. Posteriorment els sòlids són filtrats a través d'un filtre de material sintètic amb fibres d'alta tenacitat amb un gruix de 0,36 mm. Finalment, el producte obtingut és dipositat a un contenidor de 250 l [13]. Tant el sistema de filtratge com el contenidor s'instal·len al terra al costat del camió abans d'iniciar-se el procés.

Resultats

La planta pilot descrita anteriorment va ser utilitzada en una EDAR situada a prop d'Osaka, la qual utilitza processos anaeròbics i aeròbics de fangs activats de manera alternada per eliminar P_i de l'aigua residual. En una experimentació inicial, al reactor només es van introduir els fangs procedents de la EDAR i un cop finalitzat el procés es va analitzar la concentració de P_i que contenien els sòlids filtrats. Posteriorment es van realitzar 5 experimentacions afegint un corrent de 8,1-9,8 L que contenia partícules de Rintoru® dissoltes (entre 590 i 720 gr) i també es va analitzar la concentració de P_i del producte resultant (Taula 4), la qual era considerablement superior al procés sense addició d'adsorbent [13].

Posteriorment s'han realitzat diversos estudis en altres estacions depuradores que demostren que les plantes que disposen de tractaments d'eliminació de carbonats previ, aconsegueixen una recuperació de P_i superior envers les que no [12].

Taula 4. Composició química del producte recuperat (A-CSHs-P)(Font: Okano, 2016)

Components	Experiment				
	1	2	3	4	5
P_2O_5 (%)	24.1	21.2	20.2	18.6	20.5
$C - P_2O_5$ (%)	24.0	20.9	19.8	18.3	19.9
K_2O (%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
N (%)	0.3	0.4	0.6	0.7	0.5
CaO (%)	39.8	39.5	37.4	36.8	38.5
As (mg/kg)	-	-	4.0	-	4.0
Cd (mg/kg)	-	-	-	-	-
Pb (mg/kg)	-	-	4.0	-	3.0
Ni (mg/kg)	-	-	2.0	-	1.0
Cr (mg/kg)	12.0	-	4.0	-	3.0

Conclusions

Els experiments realitzats a la planta pilot van aconseguir recuperar aproximadament el 80% de P_i de mitjana. Així doncs, aquest adsorbent presenta gran selectivitat per al P i el producte resultant pot ser utilitzat com a fertilitzant de fosfat o com a matèria prima per a altre tipus de fertilitzant. De fet, la seva eficàcia va ser confirmada després de diferents tests de cultiu utilitzant la fulla vegetal Komatsuna, també coneguda com a espinac japonès. A més, el producte final (A-CSHs-P) presenta un temps de sedimentació molt ràpid degut a les característiques del adsorbent.

Per altre banda, és una tecnologia que no requereix un elevat cost de capital ni d'operació ja que és el propi adsorbent el que permet la recuperació de P_i i no és necessària una modificació massa complexa d'una planta existent per a poder utilitzar aquest sistema. Així doncs, Rintoru® presenta un ampli potencial de comercialització en sectors industrials que generen aigües residuals amb alt contingut de fosfats.

7.1.4. Polonite®

L'any 2016, la companyia sueca Ecofiltration Nordic AB (anteriorment anomenada Biotech AB) va desenvolupar una tecnologia de filtratge per adsorció mitjançant un material capaç de retenir fòsfor amb alta especificitat patentat amb el nom de Polonite® (Figura 9). Polonite® és un mineral natural de silicat de calci ($CaSiO_2$), que després de ser processat té alta capacitat d'absorció de fòsfor procedent d'aigües residuals. El diàmetre de les partícules és de 2-6 mm amb una porositat del 45%, una densitat aproximada de 730 g/L i una capacitat d'adsorció de 40 kg P per tona d'adsorbent amb un temps de retenció hidràulic (HRT) de 1 hora, gracies a la seva elevada àrea superficial (80 cops major que la de la sorra convencional). El corrent de sortida té un pH de 12-14 aconseguint reduir els bacteris i la mala olor, però requereix d'equipament de protecció per al personal que treballa a la planta [40, 42].



Figura 9. Adsorbent Polonite® per a la recuperació de P d'aigües residuals (Font: Ecofiltration, 2017)

Aquesta tecnologia permet reduir en un 90% la concentració de fòsfor a la sortida i fins a un 13% dels sòlids en suspensió totals (TSS). El filtre té un temps de vida màxim de 5 anys on aproximadament a partir del quart any la eficiència del filtre baixa considerablement. El producte saturat (Polonite® amb saturació de P) pot ser utilitzat com a fertilitzant de lenta alliberació després de passar per un procés de deshidratació. A més, té un cost total bastant reduït ja que no es fa ús de productes químics i és senzill d'integrar el procés en una EDAR amb requeriments mínims d'equipament, instrumentació i manteniment. Per altre banda, permet reduir la corrosió en canonades i minimitzar la quantitat de fangs sòlids produïts en un 40% [41, 42]. Aquesta tecnologia és el resultat de més de 20 anys d'investigació amb més de 5000 referències en diferents plantes privades de tractament d'aigua residual, i actualment també subministren filtres en plantes de tractament a gran escala [40].

7.1.5. PhosphoReduc™

L'any 2014 la companyia nord-americana PhosphoReduc va desenvolupar diverses tecnologies eficients per a la recollida, eliminació i reciclatge de fòsfor procedent d'aigües residuals, patentades amb el nom de PhosphoReduc™. L'any 2015 l'empresa es va expandir al Regne Unit establint una nova

companyia situada a Edinburg anomenada Water and Soils Solutions International Ltd. (WSSI) i aquell mateix any van decidir tancar PhosphoReduc [43, 44, 45].

Més concretament, PR-G-1005 és un el nom que rep la tecnologia desenvolupada per a EDARs que consisteix en un sistema de filtratge per gravetat situat en un tanc de dos compartiments plens d'un material adsorbent patentat (ric en CaO i FeO) capaç de reduir la concentració de fòsfor d'un corrent d'aigua mitjançant adsorció selectiva d'aquest producte, i d'un material reductor de pH fent que el pH de l'efluent sigui de aproximadament 8,5 (Figura 10). El material adsorbent té alta capacitat de retenció de fosfats (3,5-5,5 g P/kg de material) amb un HRT de 18-24 hores. Les aigües residuals tractades amb aquest tecnologia redueixen la concentració de P més del 95% ($<0,05$ mg P/L), a més d'eliminar patògens i sòlids en un 90%. El temps de vida d'aquest adsorbent es d'entre 5 i 7 anys amb una efectivitat de més del 90%, a partir d'aquí, la efectivitat del procés es redueix considerablement. La elevada capacitat d'adsorció i la extensa vida útil del material permet reduir considerablement la petjada ecològica. A més, és una tecnologia que no requereix elevats costos de manteniment ni de capital ja que la seva instal·lació és senzilla, fet que permet ser utilitzada tant en plantes a petita escala com a nivell industrial. Per altre banda, permet eliminar l'addició de productes químics i reduir les emissions tant de CO_2 com de CH_4 . Per últim, el material adsorbent amb saturació de fosfats pot ser comercialitzat per a ser utilitzat com a fertilitzant reduint el consum de fertilitzants químics. Actualment PhosphoReduc™ ha subministrat la seva tecnologia a petita i gran escala a diversos països com Estats Units d'Amèrica, Taiwan, Brasil, Irlanda o Turquia [42, 45, 46].



Figura 10. Material adsorbent (esquerra) i reductor de pH (dreta) utilitzats en la tecnologia PR-G-1005 (Font: WSSI, 2017)

7.2. Precipitació

7.2.1. Fangs de formigó tractats amb àcid

Introducció

El fang de formigó, en anglès concrete sludge (CS), és un material de rebuig alcalí compost per ciment hidratat, àrids fins i aigua. La gran quantitat generada d'aquest material en la indústria de la construcció requereix de tecnologies alternatives de valorització d'aquest compost [1].

En aquest estudi realitzat per la cementera Taiheiyo Cement Corporation, es desenvolupa una tecnologia simple de recuperació de P de solucions aquoses utilitzant fangs de formigó tractats amb àcid, en anglès acid-treated concrete sludge (A-CS), afavorint una concentració del producte resultant que posteriorment és filtrat.

Tractament amb àcid de CS

Inicialment, els fangs de rebuig durant el procés de fabricació del formigó són pretractats en una planta (AK175, Kyokuto Sangyo Co., Tòquio, Japó) on es renten amb aigua i són deshidratats utilitzant un filtre premador. Posteriorment es realitza un procés d'assecat a temperatura ambient obtenint partícules de CS.

Les partícules obtingudes són posades en remull amb una solució d'HCl 1,3 M amb una concentració de 0,1 g/ml durant 60 minuts agitant la barreja amb un agitador magnètic a 600 rpm per formar A-CS. El pH es controla mitjançant un aparell digital de mesura de pH (DT-1023, Able Co., Tòquio, Japó). Es prenen mostres de 5 ml en diferents intervals de temps i es sotmeten a una filtració mitjançant un filtre de porositat 0,22 µm (Merck Millipore, MA, EUA) i es determina la concentració de Ca^{2+} de cada mostra. Les mostres de A-CS obtingudes es barregen amb 100 ml de NaCl 1M agitant la barreja a 200 rpm a temperatura ambient durant 30 min [2]. Finalment es recuperen els sòlids de la barreja per centrifugació. Aquests sòlids són utilitzats en experiments de recuperació de P.

Experiments de recuperació de P

Aproximadament 2L d'aigua residual (efluent amb fangs de digestió anaeròbia) procedent d'un separador de membrana solida d'una EDAR a gran escala són introduïts en un reactor batch de 3L on posteriorment s'addiciona una solució de A-CS amb una fracció molar Ca/P de 2.5 ajustant el pH de la mescla a 8,5. La mescla és agitada de manera continua mitjançant un agitador mecànic (8PSH540-001P, Oriental Motor Co., Tòquio, Japó) a 200 rpm. Després de 60 minuts de reacció on es produeix eliminació de P, el contingut del reactor es transfereix a una proveta de 2L i 8cm de diàmetre deixant sedimentar la mescla a temperatura ambient durant 20 minuts [2]. Finalment se separen 1,4 L de la mescla líquida i els 0,6 L restants es filtren a través d'un paper de filtre (Healthcare Life Sciences, NJ, USA). El P recuperat al filtre és assecat a 105 °C durant 24 hores obtenint finalment un producte ric en fosfats.

Resultats

La composició química de les partícules de CS és determinat mitjançant un anàlisi XRF (X-Ray Fluorescence) així com la composició de la fracció sòlida de la solució de A-CS i del producte de P recuperat (Taula 5). Les dades s'han obtingut fent la mitjana dels resultats de tres experiments independents.

Taula 5. Composició química de partícules de CS i altres mostres sòlides (Font: Okano, 2016)

Composició química	% en massa del pes en sec							
	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	CaO	Fe_2O_3	Altres
Partícules de CS	1.5	6.3	19.3	0.2	1.6	41.0	2.3	27.8
Fracció sòlida de la solució de A-CS	0.7	16.2	50.8	0.3	0.5	12.6	4.8	14.0
Producte de P recuperat	0.5	7.3	18.4	22.3	0.3	33.0	2.6	15.6

La solució de A-CS permet eliminar un 97% de P de l'aigua residual procedent de l'EDAR en 5 minuts. D'aquest percentatge aproximadament un 96% del P és recuperat en estat sòlid per sedimentació en 20 minuts així com altres components minoritaris que es troben en concentracions inferiors a les permeses per la legislació japonesa en fertilitzants per al ús agrícola (Taula 6)[2].

Taula 6. Composició química del producte de P recuperat (Font: Okano, 2016)

Composició química	Components					
	$C-P_2O_5$ (%)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)
Producte de P recuperat	18.7	15.1	-	22.0	15.3	62.7
Límits permesos	>15.0	<750	<28	<100	<300	<500

Conclusions

S'ha proposat una tecnologia simple de recuperació de P mitjançant A-CS, un agent que afavoreix la concentració del producte estudiat i la seva correcta separació per filtració, que permet recuperar aproximadament un 96% del P procedent d'aigües residuals d'una EDAR a gran escala. Els nivells de metalls pesats com per exemple As, Cd, Pb, Ni i Cr en el producte recuperat són molt inferiors als nivells exigits per a fertilitzants al Japó [2].

Així doncs, la present tecnologia podria contribuir no només a la valorització dels fangs de formigó en la indústria del ciment i de la construcció sinó també al desenvolupament d'una tecnologia de baix cost per a la recuperació de P.

7.2.2. Kobe Harvest Project

Swing Corporation conjuntament amb la ciutat de Kobe i Mitsubishi Shoji Agri-Service Corporation va posar en marxa un projecte anomenat “Kobe Harvest Project” el qual va ser definit com a projecte B-DASH (Breakthrough by Dynamic Approach in Sewage High Technology) pel Ministeri d'Agricultura, Infraestructura, Transport i Turisme del Japó el 30 de març de 2012. Aquesta iniciativa proposada es basa en una tecnologia que combina tant l'eliminació com la posterior recuperació de P, impulsant a empreses de fertilitzants, dotant-les d'una nova tecnologia d'ús pràctic per a la recuperació del producte.

Per tal de protegir la qualitat d'aigües estancades, com per exemple a la badia d'Osaka, és vital eliminar nutrients com el fòsfor que en altes concentracions poden arribar a ser tòxiques per als humans i altres essers vius. A més, el Japó depèn totalment de les importacions per satisfer tota la seva necessitat de P, de manera que aquest projecte ofereix la possibilitat de reduir-ne la importació a més de produir un impacte positiu en l'economia del país al comercialitzar el producte obtingut com a fertilitzant [11].

El procés es va posar en marxa el 2012 i consisteix en la recuperació d'estruvita dels fangs procedents de l'EDAR de Higashi-Nada situada a la ciutat de Kobe. La planta tracta un cabal de $70.000 \text{ m}^3/\text{d}$ i està formada per tres digestors anaerobics, cadascun d'ells de 6 metres d'alt i 3 metres de diàmetre. Els fangs, amb una concentració de P de fins a 600 mg/L , són introduïts a un reactor agitat continu amb un temps de retenció de 6 hores i posteriorment s'evoca $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com a font de magnesi. La mescla formada al reactor es barreja mecànicament per posar en contacte la fase sòlida amb la líquida ja que la viscositat és relativament alta, a més de causar una descarbonització i una col·lisió de cristalls d'estruvita [3]. Un cop creixen els cristalls, són retirats de manera continua afavorint una concentració d'estruvita constant dins el reactor i, posteriorment, són recollits per centrifugació. A més, un 90% del P pot ser recuperat de la fase líquida.



Figura 11. Planta de recuperació d'estruvita procedent de fangs de l'EDAR Higashi-Nada (Font: AIRIES, 2015)

El producte recuperat es neteja amb aigua per obtenir alta puresa (5% en massa N, 27,3% en massa C- P_2O_5 , i 15% en massa MgO). Aquesta planta s'espera que recuperi aproximadament 360 kg/d d'estruvita d'un cabal de fangs de $239 m^3/d$ amb una eficiència d'entre 30 i 40% (Figura 11). Així doncs, la quantitat d'estruvita recuperada en un any ronda les 130 tones, aproximadament el 10% del consum de fertilitzant amb P_i que es consumeix a la ciutat de Kobe. Actualment, la planta de recuperació d'estruvita està operant amb normalitat.

7.2.3. Phosnix®

El procés Phosnix® va ser desenvolupat a Japó per l'empresa japonesa Unitika per a tractar corrents amb alts nivells de concentració de fòsfor. Aquesta tecnologia permet eliminar i recuperar fosfats de manera efectiva d'aigües residuals procedents del tractament de fangs en EDARs, en forma d'estruvita granulada. El producte obtingut va ser registrat i venut com a primera matèria per a la fabricació de fertilitzants químics [31].

El corrent de fangs de digestió es deshidrata parcialment i s'alimenta a la part inferior d'un reactor de llit fluiditzat. El reactor conté un llit d'estruvita granulada, que actua afavorint el creixement de més cristalls d'aquest producte. Per a una cristal·lització més òptima, s'addiciona $Mg(OH)_2$ amb una relació Mg/P propera a 1. A més, es produeix un ajust del pH en un rang de 8,2-8,8 addicionant NaOH i amb un temps de retenció dels cristalls de 10 dies s'aconsegueixen grànuls d'entre 0,5 i 1.0 mm. Aquest producte format es purga per la part inferior de la columna del reactor i les partícules més fines es retornen a la columna de reacció per a actuar de nou com a llavor per al creixement continu de nous cristalls d'estruvita. Les partícules de mida més gran s'evoquen a un dipòsit on es produeix una deshidratació i es redueix el contingut d'aigua a menys del 10% (figura 12)[31].

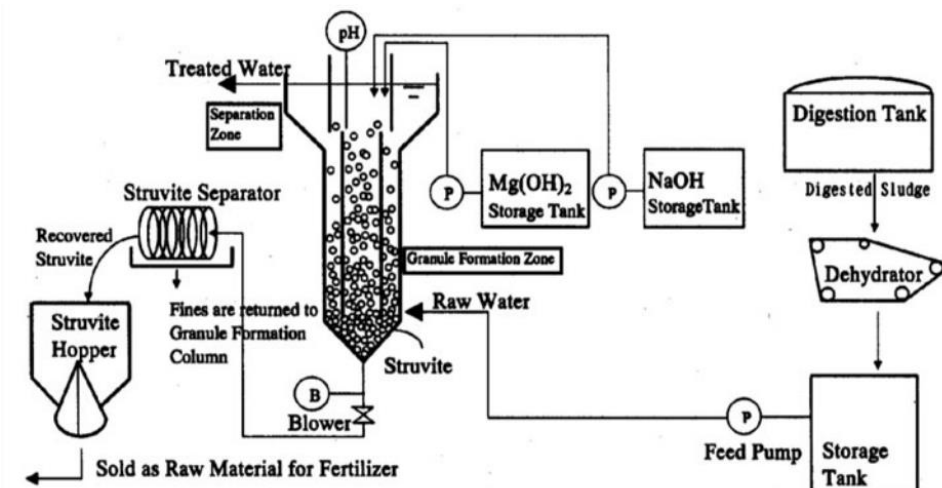


Figura 12. Diagrama de flux esquemàtic del procés de recuperació d'estruvita utilitzant Phosnix® (Font: ResearchGate, 2015)

Des de 2001, hi ha 2 plantes de recuperació d'estruvita a gran escala en funcionament a Japó: una es troba a una EDAR al oest de la ciutat de Fukuoka i l'altre a una estació depuradora al llac Shinji, situat a l'est de la àrea de Shimane (Japó). Els reactors d'aquestes plantes produeixen entre 500 i 550 kg/dia d'estruvita amb una eficiència de recuperació de fosfats d'un 90%. El producte obtingut no s'utilitza directament com a fertilitzant sinó que es mescla amb altres materials orgànics i inorgànics per a ajustar la proporció de nitrogen, fòsfor i potassi entre d'altres.

7.2.4. AirPrex®

La tecnologia AirPrex® va ser desenvolupada per l'empresa alemanya Berliner Wasserbetriebe per a produir estruvita prevenint incrustacions en canonades situades després de la digestió de fangs en plantes amb sistemes d'eliminació biològica millorada de fòsfor, en anglès Enhanced Biological Phosphorous Removal (EBPR). El sistema AirPrex s'instal·la generalment abans de la deshidratació i ofereix una producció controlada d'estruvita sense causar danys operatius i estructurals [14].

El procés consisteix en transportar el cabal de fangs activats de rebuig, en anglès waste activated sludge (WAS), cap a un reactor en el qual també s'addiciona $MgCl_2$ provocant la cristallització d'estruvita. Posteriorment es recupera per sedimentació i centrifugació i es renta amb aigua obtenint un producte final ric en fosfats i de gran utilitzat en la indústria agrícola entre d'altres (figura 13)[16].

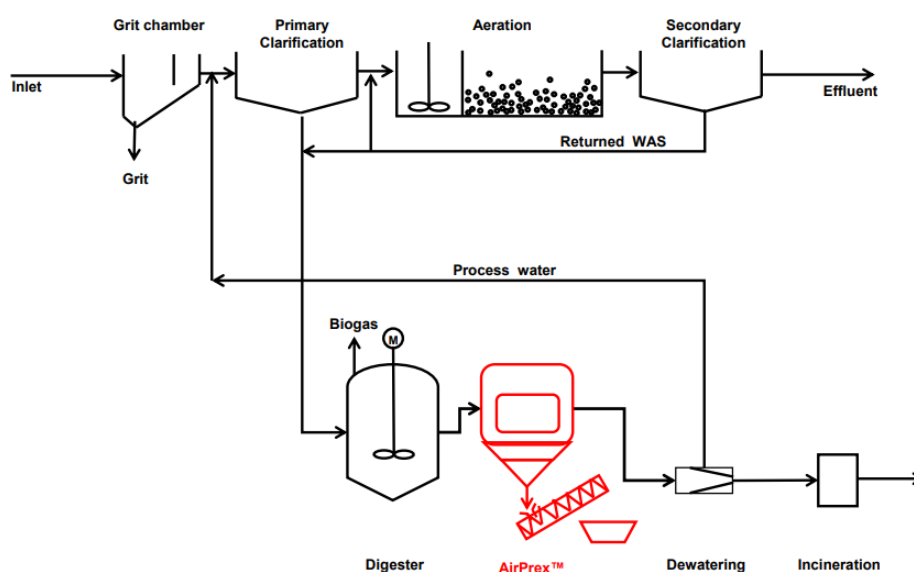


Figura 13. Diagrama de flux general d'una EDAR utilitzant la tecnologia AirPrex® (Font: CNP, 2015)

Aquest sistema s'ha posat en marxa majoritàriament en EDARS d'Alemanya tot i que també s'ha exportat a altres països com ara els Països Baixos o la Xina [15]:

- Berlin Waßmansdorf (Alemanya, 2010)
- Mönchengladbach Neuwerk (Alemanya, 2010)

- Wieden-Echten (Països Baixos, 2013)
- Amsterdam-West (Països Baixos, 2013)
- Uelzen (Alemanya, 2015)
- ASG Salzgitter Nord (Alemanya, 2015)
- Tianjin (Xina, Start-up 2015)
- Wolfsburg (Alemanya, Start-up 2016)

La tecnologia AirPrex® permet millorar el procés de deshidratació de fangs entre un 2% i un 5% a més de reduir els costos en polímers aproximadament un 25%. A més, genera un estalvi en costos de manteniment al voltant del 15% reduint la abrasió en el procés de centrifugació i evitant incrustacions en canonades. Per altre banda, pot arribar a reduir en un 75% els costos de deshidratació i d'eliminació de fangs ja que es redueix considerablement la quantitat evocada [14]. De tota manera, existeix una limitació per aplicar aquesta tecnologia, ja que només la poden utilitzar EDARS amb EBPR amb concentracions de P superiors a 50 mg/L el corrent d'entrada al procés. AirPrex® pot recuperar fins el 95% de P_i del cabal de fangs d'entrada. Així doncs, es considera una tecnologia d'alta eficiència de recuperació de P i de reducció de costos d'operació a més de generar un producte comercialitzat com a fertilitzant en el sector agrícola. Les ventes d'estruvita representen aproximadament el 10% del cost total del procés [15]. Segons dades procedents d'EDARs mencionades anteriorment, es necessiten aproximadament 10,3 kWh d'electricitat i 14,5 kg de $MgCl_2$ per cada kg de P recuperat, així com una raó molar (Mg/P recuperat) de 4,7 [16].

7.2.5. Struvia®

La tecnologia Struvia® ha estat desenvolupada per l'empresa Veolia Water Technologies per a la recuperació i reutilització del fòsfor, permetent transformar els costos de compra de sals metàl·liques i eliminació de fangs en un benefici, gràcies a la venda d'estruvita com a fertilitzant [17]. Es basa en una tecnologia ja existent anomenada Phostrip®, la qual utilitza un bioreactor anaeròbic de membrana i un cristal·litzador amb llit fluïditzat. Actualment, Struvia® existeix en dos configuracions separades: Turbomix®, on la cristal·lització d'estruvita té lloc dins el reactor mentre la fase de separació es realitza en un separador laminar; i Turboflo®, on ambos passos es realitzen en el mateix equip [14].

Efluents amb alta concentració de fòsfor alimenten un reactor agitat continu on s'aconsegueix una mescla ràpida utilitzant un sistema especial de barreja (Turbomix® o Turboflo®). La precipitació d'estruvita s'inicia per un augment del pH (addicionant NaOH) i per l'addició d'una sal de magnesi ($MgCl_2$). Un separador laminar assegura la separació dels grans d'estruvita produïts i el cabal líquid de rebuig és retornat a l'inici del procés per recirculació on es mescla amb un cabal major de fangs (figura 14) [18]. Els grans d'estruvita són bombejats i dirigits a una instal·lació de drenatge on s'emmagatzemen abans de ser enviats per a ser comercialitzats. Aquesta tecnologia es va utilitzar en

una planta pilot a la EDAR Brussels North (Bèlgica) el 2014 arribant a recuperar més del 85% de P_i i s'espera que funcioni a gran escala.

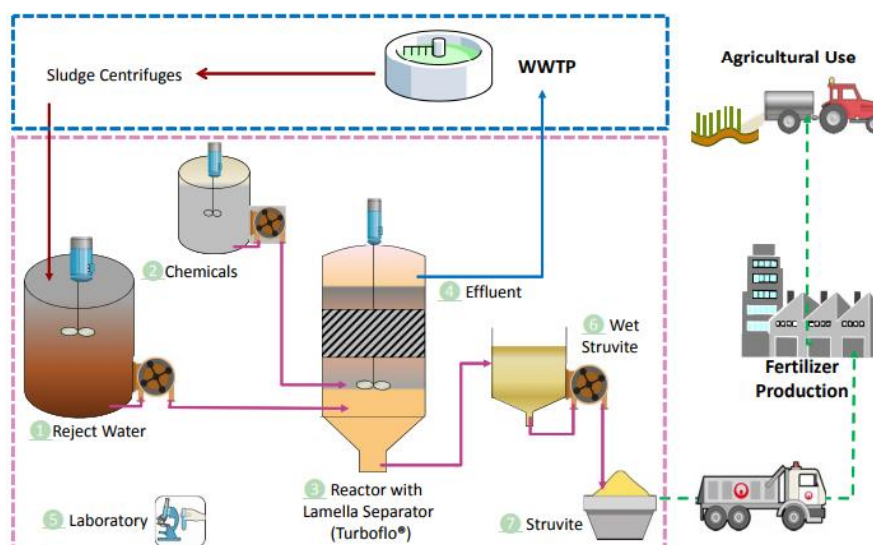


Figura 14. Diagrama de flux esquemàtic del procés Struvia® amb configuració Turboflo® (Font: Re-Water Braunschweig, 2015)

Struvia® afavoreix una reducció de la producció de fangs i prevén una precipitació descontrolada d'estruvita que podria causar incrustacions en canonades. Així doncs, es produeix una reducció dels costos de manteniment i d'operació. A més, la possibilitat de dur a terme tot el procés en un sol reactor permet un sistema més compacte en cas de limitació d'espai. Existeix una limitació per aplicar aquesta tecnologia, ja que només la poden utilitzar EDARS amb EBPR amb concentracions de P superiors a 50 mg/L el corrent d'entrada al procés. Segons dades procedents de la planta pilot, es necessiten aproximadament 1,3 kWh d'electricitat, 3,2 kg de $MgCl_2$ i 0,2 kg NaOH per cada kg de P recuperat, així com una raó molar (Mg/P recuperat) de 4,7 [20].

7.2.6. Procés Stuttgart

Aquest procés, desenvolupat el 2003 per l'Institut d'Enginyeria Sanitària, Qualitat de l'aigua i Gestió de Residus Sòlids de la Universitat de Stuttgart, pretenia recuperar fòsfor en forma d'estruvita a partir de fangs digerits dosificant productes químics (sals de ferro) afavorint l'eliminació de P [14]. Per a dur a terme l'estudi, inicialment es va utilitzar una planta pilot, on es van valorar els resultats i la eficiència de la estruvita obtinguda com a fertilitzant. Posteriorment, el 2011 es va implementar aquesta tecnologia a gran escala a la EDAR Abwasserzweckverband Raum Offenburg, situada al sud-oest d'Alemanya [23].

El corrent d'entrada prové de l'efluent de la EDAR, després del procés de digestió de fangs. Al 1r reactor s'addiciona àcid sulfúric (H_2SO_4) per dissoldre els fosfats i aconseguir un pH inferior a 4. La mescla és

conduïda fins a una Càmara de Filtratge per Premsat (CFP), on s'obté un filtrat ric en P_i . Posteriorment es realitza una segona separació solid/liquid per a purificar el filtrat mitjançant un tanc d'assentament o bé una unitat d'ultrafiltració, i el sòlid obtingut és recirculat fins al corrent d'entrada inicial. Al 2n reactor es formen ions metàl·lics addicionant àcid cítric ($C_6H_8O_7$) evitant que el producte final contingui metalls i/o metalls pesats i s'addiciona MgO com a agent precipitant. Finalment, s'eleva el pH dins el 2n reactor fins a 8.0 mitjançant NaOH i el corrent de sortida és evocat a un tanc de sedimentació obtenint estruvita, també anomenada MAP (Magnesium Ammonium Phosphate), com a producte final [22]. La fase líquida restant, es recircula al tanc de fangs activats de l'EDAR (figura 15).

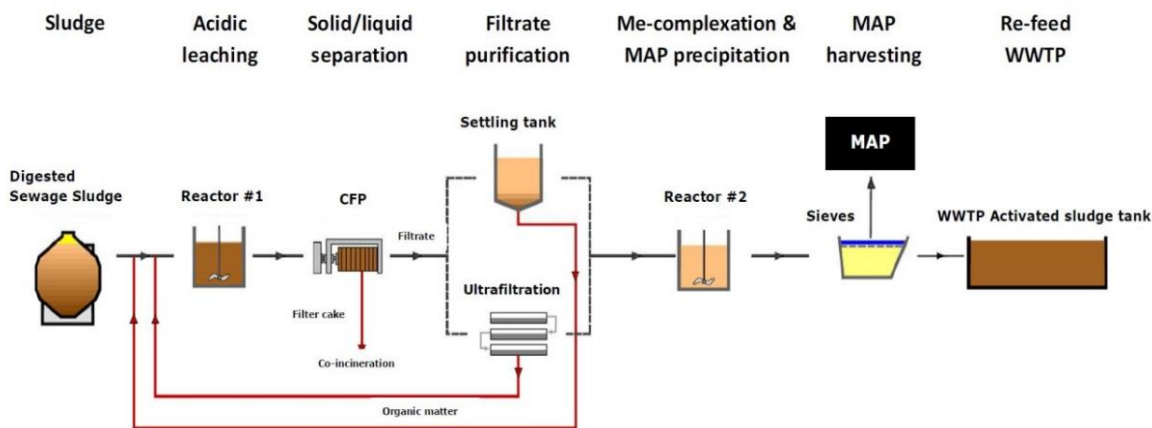


Figura 15. Procés Stuttgart per a la recuperació de P a partir de fangs digerits d'aigües residuals (Font: ResearchGate, 2016)

Originalment, la dissolució de fosfat en el procés a gran escala estava previst a un pH de 3, però al dur a terme la deshidratació de fangs després del tractament amb àcid es va concloure que no era suficient i era necessària una millora perquè el sistema treballés de manera automàtica. Així doncs, es va anar ajustant gradualment el pH fins a obtenir la concentració de matèria seca desitjada, obtenint un pH òptim proper a 4. En el procés de dissolució, s'aconsegueix diluir aproximadament el 75% de P total d'entrada al procés, i aproximadament el 90% d'aquest és cristal·litzat en forma d'estruvita. Així doncs, es pot arribar a recuperar el 67,5% del P total d'entrada al procés. Es possible aconseguir a un màxim de 98% de P cristal·litzat, augmentant però de manera exponencial els costos d'operació. El cost de la infraestructura necessària per a dur a terme el procés Stuttgart en aquesta EDAR d'estudi va ser d'uns 700.000 €. Per altre banda, la major part del cost d'operació es deu al cost dels materials (productes químics addicionats), obtenint un cost d'operació de 2-3 € per kg d'estruvita produïda [23]. Actualment aquest procés no és viable econòmicament però l'augment constant del preu del fòsfor degut a és un recurs limitat, podria fer viable el procés en pocs anys, gràcies a la venda del producte obtingut (estruvita) com a fertilitzant en el sector agrícola.

7.2.7. PhospaQ™

El procés PhospaQ™ va ser desenvolupat per la companyia Paques per a recuperar fosfats d'efluents en forma d'estruvita. És una tecnologia de baix cost en comparació amb les tecnologies que dosifiquen sals de ferro. A més, la estruvita produïda es un fertilitzant de N, P i Mg de producció lenta però de gran interès en el sector agrícola [24].

El procés es du a terme en un sol reactor agitat i airejat contínuament on s'addiciona MgO per afavorir la formació d'estruvita. La cristallització d'aquest producte també requereix un augment del pH entre 8 i 8.5. El reactor està equipat amb un separador intern per retenir els cristalls, la mida mitjana dels quals es pròxima als 0,7 mm. L'estruvita s'extreu de la part inferior del reactor i es deshidrata fins a obtenir un contingut de matèria seca d'aproximadament el 70% [25].

Actualment aquesta tecnologia està present en 11 EDARs funcionant contínuament des de fa més de 10 anys. Una d'aquestes EDARs és la de Olburgen (Països Baixos), la qual utilitza la tecnologia des de fa més de 10 anys, optimitzant any rere any el procés de recuperació de P aconseguint els 150 kg P/dia recuperats que correspon a una producció d'estruvita de 1200 kg/dia (Taula 7) [25, 26].

Taula 7. Dades de rendiment de recuperació de P a l'EDAR de Olburgen utilitzant PhospaQ™ (Font: UK Water Projects, 2013)

		Any 1	Any 2	Any 3	Any 4	Any 5
Cabal entrada	P (kg/dia)	162	184	196	191	182
Producte recuperat	P (kg/dia)	84	133	149	155	148

La tecnologia PhospaQ™ pot aconseguir fàcilment de 80 a 90% d'eliminació de P, podent arribar fins a un 98% tot i que això implicaria un augment considerable del cost en productes químics (Figura 16). Tot i així, només requereix MgO a diferencia d'altres tecnologies que, a més, utilitzen altres agents químics. Això, i que no hi ha parts mòbils dins el reactor, requereix costos molt baixos de operació i manteniment. Per altre banda, es tracta d'una construcció simple i compacta que consta d'un sol reactor i que a més es pot aconseguir adaptant tancs existents en una EDAR, fet que redueix significativament els costos de capital [26]. De tota manera, aquesta tecnologia és viable per cabals d'entrada superiors a 100 kg P/dia i per concentracions superiors a 50 mg/l $PO_4 - P$ i a 200 mg/l $NH_4 - H$ [24].

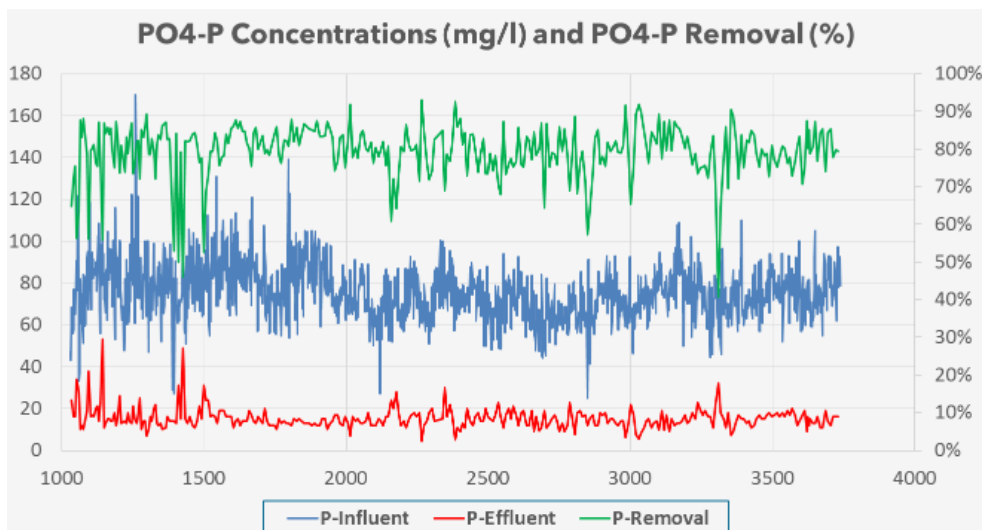


Figura 16. Dades de concentració i eliminació de P_i a l'EDAR d'Olborgen durant 10 anys amb PhospaQ™ (Font: Ovivo, 2017)

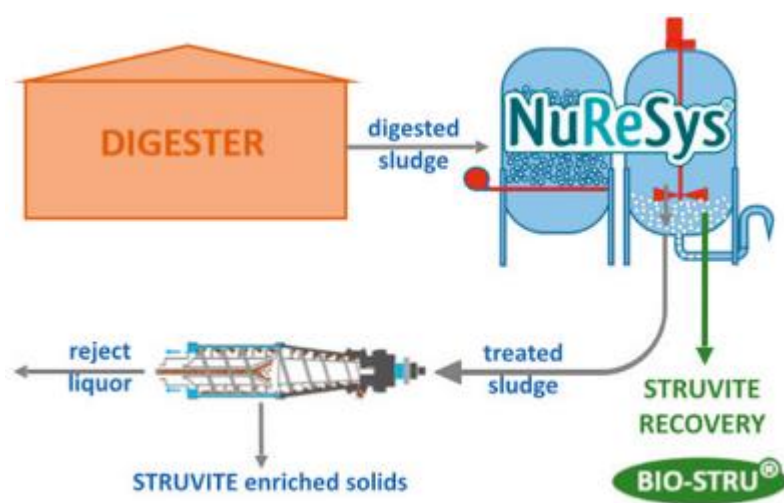
7.2.8. NuReSys®-P

Aquesta tecnologia va ser desenvolupada per la companyia NuReSys, fundada a Belgica, que s'encarrega de subministrar un procés controlat de cristallització d'estruvita amb el propòsit de recuperar fòsfats d'efluents. Aquest procés s'utilitza tant en l'àmbit industrial com en el municipal aconseguint considerables rendiments d'eliminació i recuperació de P. Més concretament, en el tractament d'aigües municipals ha estat instal·lat en 3 plantes de tractament, aconseguint cristallitzar estruvita (5% N, 28% P_2O_5 , 10% Mg) i essent comercialitzada com a fertilitzant de procés lent amb el nom Bio-Stru® (Taula 8) [27, 28].

Consta d'un reactor agitat alimentat per un corrent procedent d'una EDAR amb un sistema de control de pH i un temps de retenció de 1 a 2 hores, on s'hi addiciona $MgCl_2$ per a afavorir la formació activa d'estruvita. Es produeix una reducció del contingut de CO_2 i un augment del pH addicionant NaOH. El procés permet una millora en el procés de dissolució de P i posterior deshidratació del producte format. Un cop separat el producte final (Bio-Stru®), es recircula el corrent líquid restant a la EDAR d'on provenia per tornar a realitzar el procés (Figura 17)[28]. Els grans d'estruvita recuperats tenen un diàmetre d'entre 2 i 3 mm i són de color blanquinós. Així doncs, NuReSys®-P és una tecnologia de baix cost per a la recuperació de fòsfats en comparació amb els mètodes tradicionals d'eliminació que utilitzen sals metàl·liques.

Taula 8. Dades de rendiment de recuperació de fosfats d'EDARs que utilitzen la tecnologia NuReSys®-P (Font: NuReSys, 2017)

EDAR	Influent $PO_4 - P$ (mg P/L)	Efluent $PO_4 - P$ (mg P/L)	Producció d'estruvita (kg/dia)	Percentatge de recuperació de P
Leuven (Bèlgica)	100	15	55	85,0%
Land van Cuijck (Països Baixos)	650	88	400	86,6%
Apeldoorn (Països Baixos)	450	40	1500	91,1%


Figura 17. Esquema general del tractament de fangs digerits mitjançant NuReSys®-P (Font: NuReSys, 2017)

7.2.9. ExtraPhos®

La tecnologia ExtraPhos® va ser desenvolupada per l'empresa alemanya Budenheim, la qual porta més de 100 anys en el sector de l'indústria química com a fabricant de diferents productes de fosfat amb alta puresa. ExtraPhos® va ser desenvolupada per a recuperar P d'aigües residuals aconseguint productes d'alta qualitat amb elevat potencial com a fertilitzant. L'any 2010 es va començar a desenvolupar el projecte a petita escala al Institut Fraunhofer de Tecnologia Química a Pfinztal i un cop demostrada la viabilitat del procés es va procedir a desenvolupar una planta pilot que treballés de manera continua a la EDAR Mainz-Mombach. Després dels resultats obtinguts en aquesta planta pilot fins el 2016, s'espera començar a operar a gran escala en diferents EDARs del territori alemany a partir del 2018 [29].

El procés pot ser dividit diferenciant 3 etapes principals: extracció de CO_2 , separació sòlid líquid, i precipitació de fosfats. Primer s'extreuen fosfats airejant el corrent de fangs amb CO_2 a una pressió

d'uns 10 bar. Durant el procés, el CO_2 es devé àcid carbonic, disminuint el pH del corrent fins a un rang d'entre 4,5 i 5,5, afavorint la dissolució de part de P_i . En segon lloc, es produeix una separació sòlid-líquid per centrifugació i es deshidraten els fangs, que poden ser re circulats de nou al inici del procés (Figura 18). El CO_2 utilitzat en la primera etapa torna a sortir del corrent líquid quan es recupera la pressió inicial del corrent d'entrada i és capturat i condensat per a ser reutilitzat. Finalment, els fosfats dissolts precipiten com a fosfat de dicalci (DCP) addicionant calç ($Ca(OH)_2$) per a accelerar el procés, augmentant el pH [29]. Un cop precipitat, es filtra i es deshidrata el contingut sòlid format obtenint un producte (DCP) utilitzat en la indústria agrícola com a fertilitzant. Fins el 2016 s'ha aconseguit recuperar aproximadament el 90% del P dissolt i al voltant d'un 50% del P total procedent dels corrents d'entrada al procés [30].

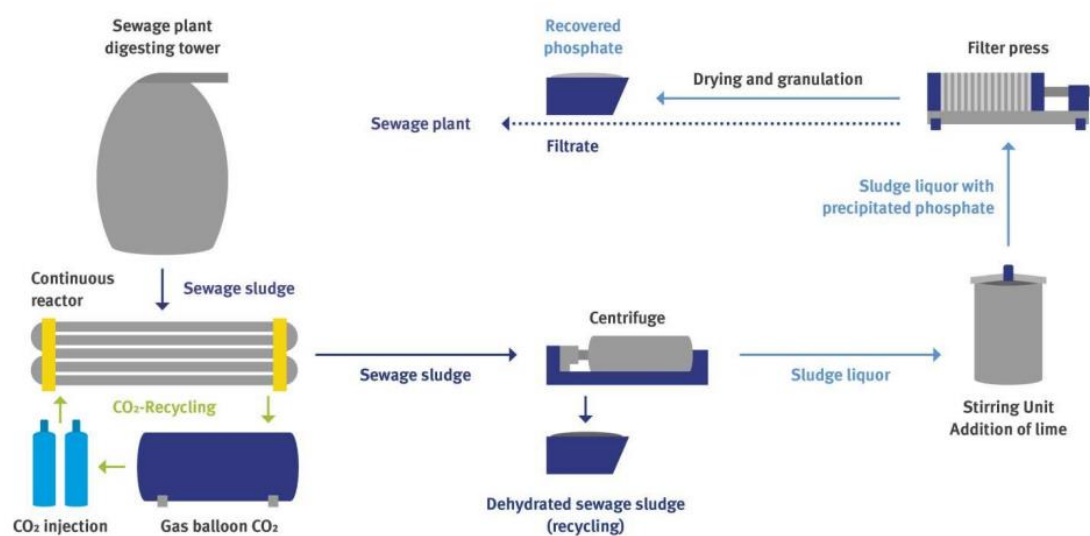


Figura 18. Diagrama de flux general del procés de recuperació de fosfats mitjançant ExtraPhos® (Font: Budenheim, 2014)

7.2.10. Phosphogreen™

La tecnologia Phosphogreen™ va ser desenvolupada per l'empresa francesa Suez Environment S.A. per a recuperar fosfats d'aigües residuals i tractar el producte format per a ser comercialitzat com a fertilitzant (estruvita). És utilitzada en EDARs majors de 40.000 PE (Població Equivalent) amb eliminació biològica de P i digestió anaeròbia [32].

Phosphogreen™ és un procés basat en una reacció de precipitació-cristal·lització. Inicialment els efluents rics en fòsfor són introduïts en un reactor on s'addiciona CO_2 per injecció i posteriorment es mesura i s'ajusta el pH introduint NaOH optimitzant les condicions de reacció. A continuació s'addiciona $MgCl_2$ per afavorir la precipitació i cristal·lització d'estruvita. El producte obtingut s'extreu per la part inferior del reactor, es renta i es deshidrata abans de ser empaquetat per a comercialitzar-lo (Figura 19). La concentració mínima de fòsfor en el corrent d'entrada ha de ser superior a 70 mg/L

per a que el procés sigui viable a nivell tècnic i econòmic. Els grans d'estruvita tenen un diàmetre de 1-3 mm amb un percentatge en pes de 12,2% P, 5,8% N i 10,4% Mg [33].

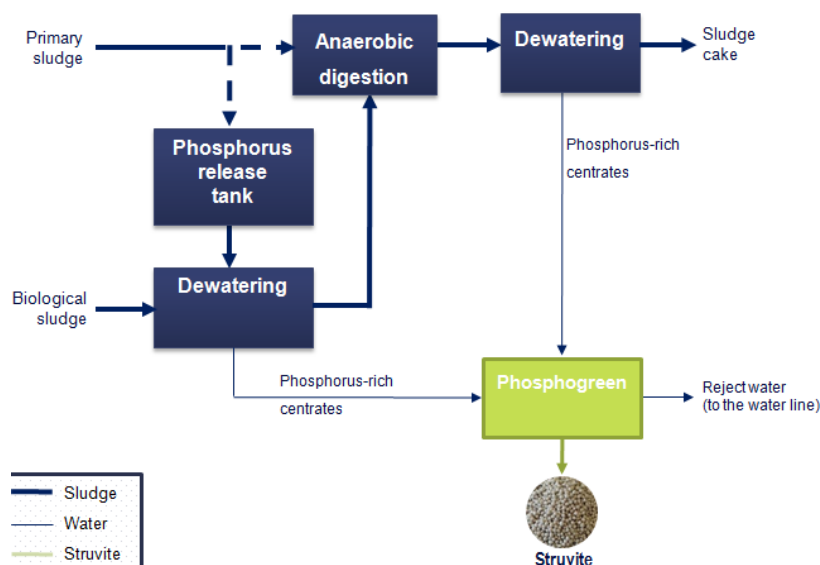


Figura 19. Esquema general de tractament de fangs i formació d'estruvita mitjançant Phosphogreen™ (Font: Suez, 2016)

Aquesta tecnologia permet reduir el consum de productes químics evocats i disminueix el consum d'energia en el tractament biològic. A més, permet allargar la vida d'ús del equipament i al generar una quantitat inferior de fangs sòlids s'aconsegueix una reducció dels costos de emmagatzematge. Tot això, permet reduir significativament l'impacte ambiental del procés. Actualment, Phosphogreen™ funciona en 3 EDARs a gran escala a Dinamarca: Aby (2013), Herning (2015) i Marselisborg (2017). Marselisborg és la planta més gran (200.000 PE) i la que ha aconseguit fins ara una recuperació major de fòsfor, assolint un percentatge de recuperació del 45% [33]. De tota manera, s'espera que Phosphogreen™ aconsegueixi reduir la concentració de P de sortida fins al 90% essent considerada una tecnologia amb alt potencial en la recuperació de fosfats [32].

7.2.11. WASSTRIP® i Pearl®

La companyia Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc. fundada el 2005 va desenvolupar els processos Pearl® i WASSTRIP® per a recuperar nutrients procedents d'aigües residuals. Van ser dissenyats per a poder ser implementats en EDARs amb EBPR en un mateix procés optimitzant el cost en productes químics, reduint la quantitat de fangs sòlids evocats i obtenint un producte d'alta puresa (estruvita) comercialitzat com a Crystal Green®. De tota manera, són dos processos independents i poden ser operats per separat. En cas de treballar en el mateix procés, el flux procedent del tractament secundari d'una EDAR primer es tracta amb WASSTRIP® i el corrent de sortida d'aquest procés és dirigit per a ser tractat amb Pearl® obtenint finalment el producte per a la venda com a fertilitzant (Figura 20) [34].

WASSTRIP®

El procés WASSTRIP® està dissenyat per a dissoldre nutrients (PO_4^{3-} , Mg^{2+} , K^+) de fangs activats de rebuig produïts mitjançant EBPR abans de la digestió anaeròbia. És una tecnologia de disseny i operació simple que consisteix en un tanc agitat en condicions anaeròbies afavorint el procés natural de dissolució especialment de fosfats (més de 70% del total de P del corrent d'entrada). Els ions formats en el corrent líquid permeten reduir la formació d'estrúvita durant la digestió més d'un 90%, a més de disminuir la producció neta de fangs (10-20% menys), aconseguir un menor consum en polímers (5-20% menys), i optimitzar un 4% el procés de deshidratació de fangs (reduint el volum total de producció de biosòlids un 20%). Així doncs, s'aconsegueix reduir costos en manteniment de la instal·lació, productes químics, i dipòsit de fangs. El corrent líquid procedent d'aquest procés és el cabal d'entrada del procés Pearl® aconseguint una cristallització d'estrúvita més optimitzada [35].

Pearl®

El procés Pearl® permet recuperar fòsfor abans o després de la digestió i deshidratació de fangs a través de la precipitació controlada d'estrúvita. Tot i així, s'aconsegueix un procés més òptim situant el procés un cop ja s'han realitzat les etapes de digestió i deshidratació de fangs. Consta d'un reactor al qual se l'addiciona magnesi per a maximitzar la precipitació del producte desitjat comercialitzat com Crystal Green® (12,6% P, 5% N, 10% Mg) amb una puresa de 99,6%. Ostara ofereix tres mesures estàndard de reactors, dissenyats per a adaptar-se a EDARs amb diferent infraestructura. A més, el reactor no té parts mòbils, fet que redueix el cost de manteniment [36, 37]. En una EDAR s'aconsegueix recuperar més del 90% de P i el 40% de N procedent del corrent deshidratat i prèviament tractat amb WASSTRIP® [38].

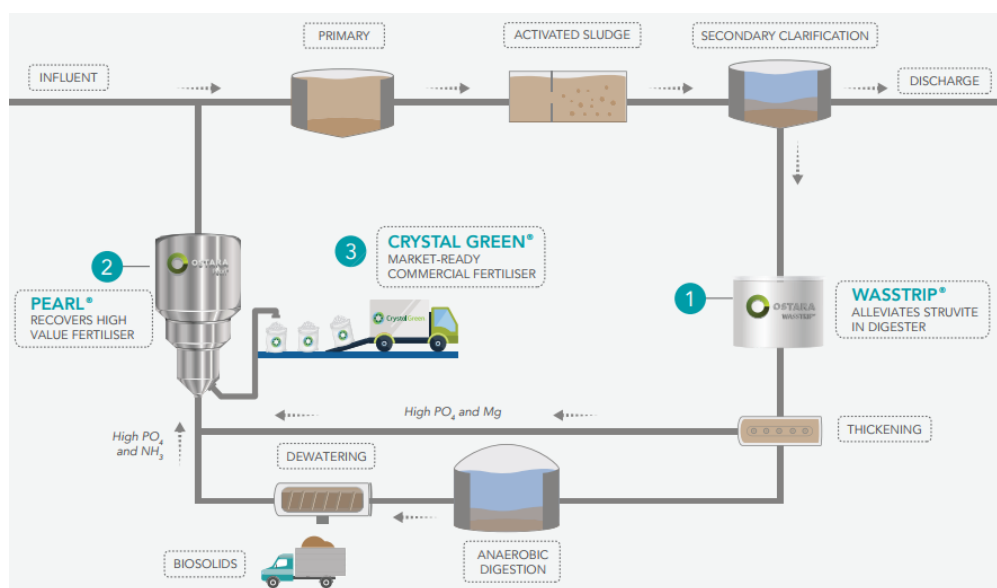


Figura 20. Diagrama de flux de recuperació d'estrúvita mitjançant WASSTRIP® i Pearl® (Font: Ostara, 2017)

Utilitzant ambdues tecnologies, es pot recuperar més del 50% de fòsfor del influent total d'entrada a una planta amb EBPR. Des de 2009, Ostara ha implementat les seves tecnologies en 14 instal·lacions arreu del món (Amèrica del Nord i Europa), concretament en 5 països (Canadà, Estats Units d'Amèrica, Espanya, Regne Unit i Països Baixos) fins el 2016 [39].

7.2.12. Altres

Existeixen altres tecnologies de recuperació de fòsfor procedent d'aigües residuals. Referent a les tecnologies d'adsorció existeixen altres adsorbents amb alta selectivitat envers el fòsfor, però els que són objecte del nostre estudi són els més desenvolupats per a aquest objectiu en concret. En quant a les tecnologies de precipitació existeixen altres tecnologies patentades com per exemple Anphos® i NutriTec® entre d'altres. Tot i així, no són estudiades perquè o tenen rendiments molt inferiors, o bé utilitzen una tecnologia molt similar a una de les estudiades [56].

7.3. Comparativa

A continuació es presenta una comparativa de les tecnologies de recuperació de fòsfor estudiades amb l'objectiu de determinar quines d'elles seran cas d'estudi (Taula 9). La comparativa pretén estudiar diferents característiques de cada tecnologia per a escollir quines d'elles són potencialment més factibles d'implementar en el cas d'estudi que es descriu més endavant.

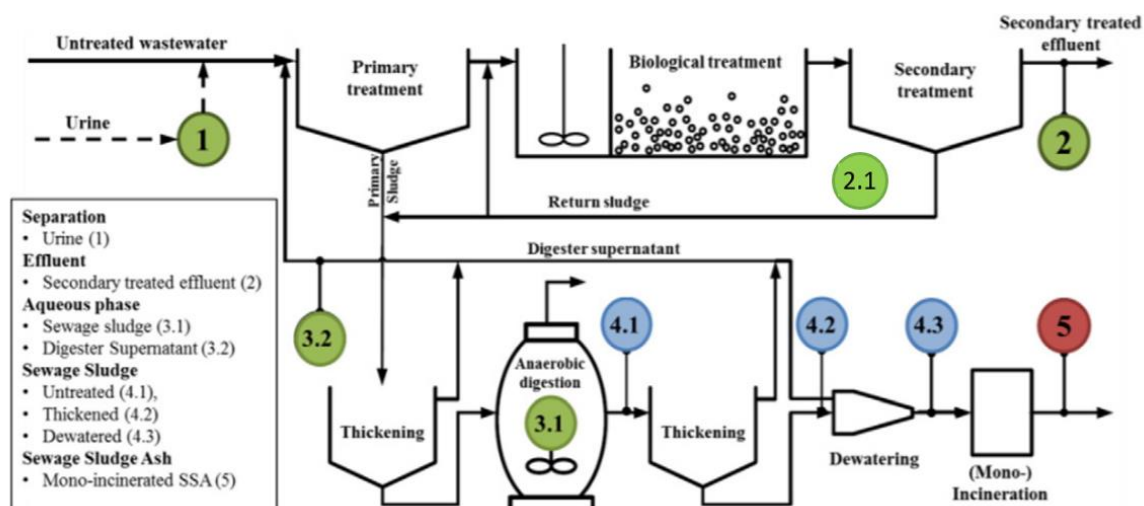


Figura 21. Potencials punts d'accés per a la recuperació de fòsfor i nitrogen en EDARs (Font: Egle, 2016)

Taula 9. Comparativa de tecnologies de recuperació de fòsfor

Tecnologia	Companyia	Països on s'utilitza	Mecanisme	Productes químics addicionats	Punt d'aplicació ¹	Maduresa	Referències	Eficiència de recuperació de P ²	CAPEX ³ / OPEX ⁴	Capacitat d'adsorció (g P/kg d'adsorbent)	Preu de l'adsorbent ⁵ (€/m ³)
PAdCS	Nippon Concrete Industries	Japó	Adsorció	-	2	Laboratori	Nippon Concrete Industries	99%	2 / 1	-	-
AKC	Asahi Kasei Chemicals Corporation	Japó	Adsorció + Precipitació	NaOH, Ca(OH) ₂	2	Gran escala	EDAR de Kasumigaura	97%	3 / 2	-	-
Rintoru®	Taiheiyo Cement Corporation i Onoda Chemical Industry	Japó	Adsorció	-	2	Planta pilot	EDAR Osaka	80%	2 / 1	-	-
Polonite®	Ecofiltration Nordic AB	Suècia	Adsorció	-	2	Gran escala	Més de 5000 referències al llarg de 20 anys	90%	2 / 1	40	347,47 [59]
PhosphoReduc™	Water and Soils Solutions International	EUA, Taiwan, Brasil, Irlanda, Turquia	Adsorció	-	2	Gran escala	15 EDARs	95%	2 / 1	3,5-5,5	-
A-CS	Taiheiyo Cement Corporation	Japó	Precipitació	NaCl, HCl	2	Laboratori	Taiheiyo Cement Corporation	96%	2 / 2	-	-

¹ Veure Figura 21.

² Eficiència de recuperació de P comparant la concentració de fosfats del cabal d'entrada i sortida de l'EDAR. L'eficiència de cristal·lització en les tecnologies de precipitació s'esmenta entre parèntesi (en cas de tenir-ne dades).

³ Numeració acotada entre 1 i 4 de menor a major cost de capital en funció de la infraestructura necessària per a implementar la tecnologia.

⁴ Numeració acotada entre 1 i 3 de menor a major cost d'operació en funció del manteniment necessari i de la despesa en productes químics.

⁵ Calculat a partir del preu de l'adsorbent i tenint en compte el canvi de divises de 2017.

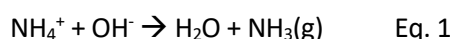
Kobe Harvest Project	Swing Corporation	Japó	Precipitació	Mg(OH) ₂	3.1	Gran escala	EDAR Higashi-Nada	90% (30-40% estruvita)	4 / 2	-	-
Phosnix®	Unitika	Japó	Precipitació	Mg(OH) ₂ , NaOH	4.3	Gran escala	EDARs de Fukuoka i Ilac Shinji	90%	2 / 2	-	-
AirPrex®	Berliner Wasserbetriebe	Alemanya, Països Baixos, Xina	Precipitació	MgCl ₂	3.1	Gran escala	8 EDARs	95%	2 / 2	-	-
Struvia®	Veolia Water Technologies	Bèlgica	Precipitació	MgCl ₂ , NaOH	3.1	Planta pilot	EDAR Brussels North	85%	3 / 2	-	-
Stuttgart®	Universitat de Stuttgart	Alemanya	Precipitació	H ₂ SO ₄ , C ₆ H ₈ O ₇ , NaOH, MgO	4.1	Gran escala	EDAR Abwasserzweckverband Raum Offenburg	67,5% - 98%	4 / 3	-	-
PhospaQ™	Paques	Països Baixos, Regne Unit	Precipitació	MgO	3.1	Gran escala	11 EDARs	80- 98%	2 / 2	-	-
NuReSys®-P	NuReSys	Bèlgica, Països Baixos	Precipitació	MgCl ₂ , NaOH	3.1	Gran escala	3 EDARs	85 – 91%	2 / 2	-	-
ExtraPhos®	Budenheim	Alemanya	Precipitació	CO ₂ , Ca(OH) ₂	4.3	Planta pilot	EDAR Mainz-Mombach	90% (50% estruvita)	3 / 2	-	-
Phosphogreen™	Suez Environment	Dinamarca	Precipitació	CO ₂ , MgCl ₂	4.3	Gran escala	3 EDARs	90% (45% estruvita)	2 / 2	-	-
WASSTRIP® i Pearl®	Ostara Nutrient Recovery Technologies	Canadà, EUA, Espanya, Regne Unit, Països Baixos	Precipitació	-	2.1 i 3.2	Gran escala	14 EDARs	90% (50% estruvita)	3 / 2	-	-

8. Tecnologies de recuperació de Nitrogen

8.1. Adsorció i bescanvi iònic

8.1.1. Extracció d'aire

L'eliminació d'amoniac i nitrats mitjançant extracció d'aire és una tecnologia molt efectiva i de baix cost per a aigües residuals amb baixa concentració de nitrogen. Aquest procés es sol dur a terme en una columna de refredament on es fa passar l'influent per una corrent d'aire per promoure l'evaporació d'amoniac (Eq. 1). Aquest aire amb alta concentració de nitrogen és enviat o ve a un adsorbent selectiu envers aquest element, o ve es destruint tèrmicament. En aquest estudi, es considera només la primera opció, de manera que aquesta tecnologia es pot dividir en dues etapes: la primera on es dur a terme l'extracció d'aire, i la segona on l'aire es fa passar a través d'un adsorbent que reté nitrats i altres estructures amb contingut de nitrogen. L'etapa d'adsorció es dur a terme en una altra columna de refredament on es el corrent en estat gas en una salt d'amoni i posteriorment passa per un llit d'adsorbent.



Aquesta tecnologia té varies avantatges. En primer lloc, requereix menys espai que els tancs de nitrificació biològica convencionals que s'utilitzen en EDARs actualment per a reduir la concentració de nitrats a la sortida. Així doncs, requereix un cost de capital molt baix a més de permetre adequar la instal·lació ja existent sense gaire complicacions. Per altre banda, si aquesta tecnologia d'extracció d'aire és seguida d'un procés d'adsorció, es pot obtenir un producte final saturat amb alt valor comercial com a fertilitzant en el sector agrícola. Tot i així, per a convertir el vapor en una sal d'amoni és necessari el consum de ions com ara de sulfat o de nitrat.

Aquest procés requereix de sistemes de bombeig i de calefacció, fet que augmenta els costos d'operació. Així doncs, influents amb elevada concentració de nitrogen no se sol tractar mitjançant aquesta tecnologia. L'eficiència d'eliminació es molt sensible en funció de la temperatura, ja que per exemple, a una temperatura de 20 °C s'aconsegueix eliminar entre el 90 i el 95% de nitrogen mentre que si el procés es du a terme a 10 °C l'eficiència ronda el 75%. El pH aproximat de treball se sol situar al voltant de 11 per aconseguir un resultats més òptims [52, 53].

8.1.2. Bentonita

La Bentonita és una roca bàsicament d'argila de gra molt fi el nom de la qual prové de jaciment de Fort Benton (Wyoming, EUA). El seu component majoritari es la Montmorillonita (65-90%), però també s'hi

troben altres components com quars, mica, feldspat, pirita o calcita. En el camp del tractament d'aigües residuals té utilitat com a adsorbent d'alta especificitat envers l'ió amoni (N_i) i altres nutrients [47, 48].

La capacitat de d'eliminar nitrats del corrent d'entrada disminueix quan major és la seva concentració al corrent d'entrada, tal i com es mostra en la figura 17. En concentracions de N_i inferiors a 0,2 g/l l'eficiència de recuperació de nitrats es de fins el 82% mentre que en concentracions superiors a 1,0 g/l mostra una eficiència inferior al 70% (Figura 22). Això és degut a que l'adsorbent se satura més ràpidament i perd les seves propietats òptimes [49].

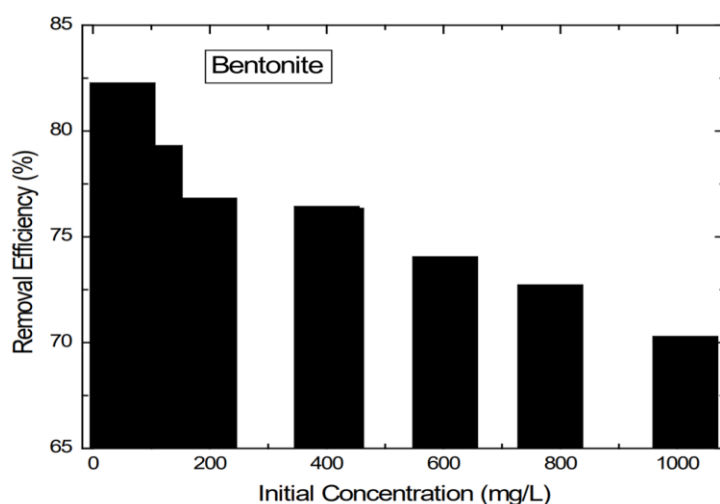


Figura 22. Eficiència d'eliminació d' N_i de l'adsorbent Bentonita en funció de la concentració de l'influent (Font: Nadia, 2013)

En aplicació directa en EDARs, la tecnologia consisteix en un llit de partícules d'adsorbent, en aquest cas Bentonita, a través del qual es fa passar l'influent desitjat. Es produeix un procés de filtratge on es retenen els nitrats, i un cop saturat el filtre d'adsorbent el producte pot ser comercialitzat com a fertilitzant ric en nitrogen. Si el filtratge es produeix per gravetat, s'aconsegueix reduir considerablement el cost d'operació i manteniment del procés [49, 50].

8.1.3. Caolinita

La Caolinita és un mineral d'argila compost principalment per silicats d'alumini. En el camp del tractament d'aigües residuals té també utilitat com a adsorbent d'alta especificitat envers l'ió amoni i altres nutrients [48, 51].

La capacitat de d'eliminar nitrats del corrent d'entrada disminueix quan major és la seva concentració al corrent d'entrada, tal i com es mostra en la figura 18. En concentracions de N_i inferiors a 0,2 g/l l'eficiència de recuperació de nitrats es de fins el 60% mentre que en concentracions superiors a 1,0 g/l mostra una eficiència inferior al 20% (Figura 23). Això és degut a que l'adsorbent se satura més ràpidament i perd les seves propietats òptimes. La menor eficiència de la Caolinita envers la Bentonita es deu a la mida i a l'àrea de contacte d'aquestes amb l'influent. Tot i així, la diferencia més rellevant

entre ambdós minerals rau en que la Bentonita és una argila de doble capa, mentre que la Caolinita és una argila d'una sola capa. Aquest fet permet una major capacitat d'adsorció en el cas de la Bentonita [49].

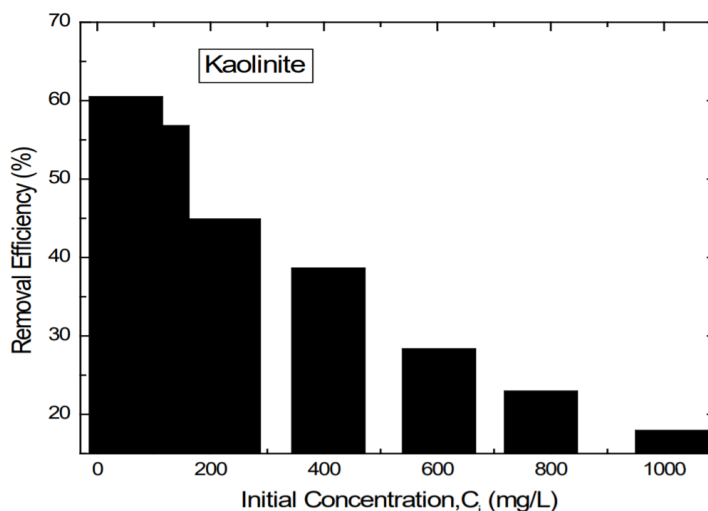


Figura 23. Eficiència d'eliminació d' N_i de l'adsorbent Caolinita en funció de la concentració de l'influent (Font: Nadia, 2013)

En aplicació directa en EDARs, la tecnologia també consisteix en un llit de partícules d'adsorbent, en aquest cas Caolinita, a través del qual es fa passar l'influent desitjat. Es produeix un procés de filtratge on es retenen els nitrats, i un cop saturat el filtre d'adsorbent el producte pot ser comercialitzat com a fertilitzant ric en nitrogen. Si el filtratge es produeix per gravetat, s'aconsegueix reduir considerablement el cost d'operació i manteniment del procés [49, 50].

8.1.4. Zeolita

La Zeolita és un mineral amb molts porus microscòpics que poden adsorbir nitrogen en forma d'amoníac procedent d'aigües residuals. Existeixen més de 40 tipus diferents d'aquest mineral localitzats en diferents jaciments arreu del planeta. De les zeolites naturals existents, la més utilitzada per a eliminar nitrogen són les zeolites de clinoptilolita degut a que permeten assolir un percentatge de recuperació de N de fins el 98,8% (Figura 24). Tot i així, existeixen zeolites amb major capacitat d'adsorció de nitrogen que poden arribar a ser més productives en funció del procés en el qual estiguin integrades. Així doncs, es tracta d'un mineral amb capacitat d'adsorció envers l'amoníac tant en corrents en estat líquid com en estat gasós [53].

El principi de funcionament d'aquest mineral es basa en retenir ions dins els seus porus. Així, les zeolites eliminen nitrogen d'aigües residuals al intercanviar ions d'amoníac amb altres ions (normalment sodi) que es troben inicialment en les partícules del mineral. Quan el llit de partícules de zeolita assoleix la capacitat màxima d'adsorció d'amoníac, es pot regenerar rentant el mineral amb una solució càustica o bé promovent el creixement de bacteres en les zeolites perquè consumeixin l'amoníac existent.

També es pot reemplaçar directament per un altre llit de mineral exempt de nitrogen i el producte saturat pot ser comercialitzat com a fertilitzant per al sector agrícola [53].



Figura 24. Zeolites de Clinoptilolita (Font: Zeocat Soluciones Ecológicas, 2017)[55]

Les zeolites tenen varies avantatges respecte altres sistemes d'eliminació de nitrogen. En primer lloc, són capaces d'eliminar pràcticament tot l'amoníac present en aigües residuals. En segon lloc, la seva capacitat d'eliminació es insensible envers la temperatura del corrent. Així doncs, les zeolites són adients en climes freds on per exemple la nitrificació biològica al aire lliure és impossible. Per altre banda, aquesta tecnologia no requereix cap tractament previ amb productes químics reduint la complexitat del procés i, per tant, els costos d'operació i manteniment [53].

Les zeolites tenen desavantatges en comparació amb altres mètodes d'eliminació de nitrogen. En primer lloc, en cas de ser regenerades, es produiria un corrent ric en nitrogen que caldria ser tractat. Per altre banda, les EDARs a gran escala requeririen una instal·lació de gran dimensió, que en cas de limitació d'espai no seria possible. Finalment, corrents amb elevada concentració de metalls redueixen l'efectivitat d'adsorció de les zeolites de manera considerable [53].

En corrents amb baixes concentracions de nitrogen, les zeolites poden arribar a recuperar fins el 98,8% d'aquest, establint-se com un dels millors mètodes existents. A més, poden arribar a tenir una capacitat d'adsorció de fins a 74,4 mg N/g de mineral [54].

8.1.5. Liqui-Cel® Membrane Contactors

L'empresa nord-americana 3M ha desenvolupat la tecnologia Liqui-Cel® Membrane Contactors per eliminar de manera eficient el nitrogen d'aigües residuals i convertir-lo en sulfat d'amoní ((NH₄)₂SO₄)), que posteriorment comercialitza com a fertilitzant. Aquesta tecnologia utilitza membranes, formades dins de tubs per promoure la difusió d'amoníac en un corrent d'àcid sulfúric que circula per l'interior dels tubs. Els dispositius que utilitza són similars en construcció a intercanviadors de calor de carcassa i tub, on el flux d'aigua residual passa a través de la capa exterior del dispositiu. Els tubs tenen

perforacions microscòpiques, però estan fets de material hidròfob per evitar que l'aigua hi pugui entrar. Tot així, l'amoníac si que hi pot entrar i reacciona amb l'àcid sulfúric produint sulfat d'amoní [53].

Aquesta tecnologia converteix l'amoníac en salt d'amoní en una sola etapa de manera que es redueixen els costos d'operació i de manteniment en comparació amb altres tecnologies d'eliminació i recuperació de nitrogen. A més té un cost de capital baix degut a que la infraestructura del procés és petita afavorint un menor impacte ambiental. Per altre banda, es tracta d'una tecnologia que no es veu afectada per la temperatura a la que es du a terme el procés, podent ser implementada en qualsevol territori [53].

Tot i així, Liqui-Cel® necessita un pretractament químic per a ajustar el pH a 10. A més, es fa ús d'un corrent constant d'àcid sulfúric que juntament amb el pretractament generen un cost addicional en productes químics. Per altre banda, els alts costos derivats d'emmagatzemar l'àcid sulfúric i la fluctuació del preu de venda del sulfat d'amoní redueix el potencial econòmic del producte final [53].

A partir d'un estudi realitzat, Liqui-Cel® Membrane Contactors pot aconseguir de manera efectiva una eliminació d'amoníac del 95% amb una concentració d'amoníac de 500 mg/L a l'influent. A més, amb un corrent d'entrada de concentració d'amoníac 1100 mg/L, s'aconsegueix una concentració de sortida de 55 mg/L [53].

8.1.6. Altres

Existeixen altres adsorbents amb selectivitat envers el nitrogen com per exemple el Carboni Actiu, minerals naturals d'argila, i altres mineral. En el cas de carboni actiu, no el considerem objecte del nostre estudi tot i tenir més capacitat d'adsorció perquè el producte resultant no pot és comercialitzat actualment. En quant a argiles naturals ja hem considerat anteriorment la Bentonita i la Caolinita, la primera de les quals és la més selectiva envers el nitrogen i per tant es considera la mes interessant dels minerals natural d'argila [57].

8.2. Comparativa

A continuació es presenta una comparativa de les tecnologies de recuperació de nitrogen estudiades amb l'objectiu de determinar quines d'elles seran cas d'estudi (Taula 10). La comparativa pretén estudiar diferents característiques de cada tecnologia per a escollir quines d'elles són potencialment més factibles d'implementar en el cas d'estudi que es descriu més endavant.

Taula 10. Comparativa de tecnologies de recuperació de nitrogen

Tecnologia	Companyia	Mecanisme	Productes químics adicionats	Punt d'aplicació ⁶	Maduresa	Eficiència de recuperació de N ⁷	CAPEX ⁸ / OPEX ⁹	Capacitat d'adsorció (g N/kg d'adsorbent)	Preu de l'adsorbent ¹⁰ (€/Tn)
Extracció d'aire	-	Extracció + adsorció	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	2	Gran escala	90-95%	1 / 3	-	-
Bentonita	-	Bescanvi iònic	-	2	Laboratori	70-82%	2 / 1	23,79 [49]	62,35 [60]
Caolinita	-	Bescanvi iònic	-	2	Laboratori	60-20%	2 / 1	2,15 [49]	111,22 [61]
Zeolita	-	Bescanvi iònic	-	2	Gran escala	70-98,8% [54]	2 / 1	0,38-74,4 [54]	42,13-168,51 [62]
Liqui-Cel® Membrane Contactors	3M	Difusió	H ₂ SO ₄	2	Planta pilot	95%	2 / 3	-	-

⁶ Veure Figura 21.⁷ Eficiència de recuperació de N comparant la concentració de nitrogen del cabal d'entrada i sortida de l'EDAR.⁸ Numeració acotada entre 1 i 4 de menor a major cost de capital en funció de la infraestructura necessària per a implementar la tecnologia.⁹ Numeració acotada entre 1 i 3 de menor a major cost d'operació en funció del manteniment necessari i de la despesa en productes químics.¹⁰ Calculat a partir del preu de l'adsorbent i tenint en compte el canvi de divises de 2017.

9. Cas d'estudi

Un cop realitzat el resum i comparativa de tecnologies de recuperació de fòsfor i nitrogen, es defineix el cas d'estudi a partir del qual es realitzarà l'estudi del potencial econòmic d'algunes d'aquestes tecnologies, que més endavant seran determinades. En aquest cas, s'ha escollit l'EDAR del Prat de Llobregat ja que, tot i disposar de tractament biològic d'eliminació de nutrients, té concentracions elevades de fòsfor i nitrogen al efluent, al qual s'addicionen sals metàl·liques per a intentar cenyir-se a la normativa vigent.

9.1. EDAR El Prat de Llobregat

La depuradora del Prat de Llobregat està ubicada al municipi del Prat de Llobregat, al delta del riu Llobregat, i tracta les aigües del sistema de sanejament del Baix Llobregat, una zona amb una forta implantació industrial formada pels municipis següents: Barcelona (35% de les aigües), Cornellà de Llobregat, el Prat de Llobregat, Esplugues de Llobregat, l'Hospitalet de Llobregat, Sant Joan Despí, Sant Boi de Llobregat, Santa Coloma de Cervelló i Sant Just Desvern (parcialment).

Des que s'hi va incorporar el tractament biològic, ha contribuït de manera molt important a recuperar el litoral del Prat i les platges del sud de Barcelona per a usos lúdics. A més, el tractament d'eliminació de nutrients iniciat el 2006 redueix el risc d'eutrofització al riu Llobregat i al litoral.

Un cop tractada, l'aigua s'envia mar endins a través d'un emissari submarí de 3,7 km i 3 metres de diàmetre. Bona part d'aquesta aigua es reutilitza per a reg agrícola i urbà, ús industrial, recàrrec dels aquífers per lluitar contra la salinització, alimentació dels nous aiguamolls (estany de cal Tet i calaixos de depuració) i per dotar el darrer tram del riu d'un mínim cabal ecològic, especialment durant els mesos més secs de l'any [70]. A continuació es mostren les característiques bàsiques de la planta (Taula 11):

Taula 11. Característiques bàsiques de l'EDAR de El Prat de Llobregat (Font: AMB, 2017)

Característiques bàsiques EDAR El Prat de Llobregat	
Cabal de disseny	4,86 m ³ /s
Cabal màxim de futur	7,29 m ³ /s
Capacitat de tractament	2.000.000 d'habitants equivalents
Superfície	36 ha (dins d'aquesta superfície es disposa d'una reserva de terrenys en cas d'una futura ampliació de la planta)
Tipus de tractament d'aigües	Biològic amb eliminació de nutrients, terciari amb ultrafiltració i osmosi
Cabal de pretractament i de l'emissari submarí	14,58 m ³ /s
Cabal de regeneració	3,25 m ³ /s
Tipus de tractament de fangs	Digestió anaeròbica amb cogeneració, deshidratació i assecatge
Any de posada en funcionament	2002
Remodelacions posteriors	2003 – Instal·lacions de tractament biològic i de tractament de fangs amb digestió anaeròbia 2006 – Posada en funcionament de l'estació de regeneració d'aigua (ERA)
Costos d'explotació	8,4 milions d'euros (2012)

Per l'EDAR del Prat, es mostren les característiques analítiques bàsiques de l'aigua residual total d'entrada i sortida de la planta (Taula 12), juntament amb la seva desviació estàndard corresponent, extreta a partir dels valors de les mitjanes mensuals. L'EDAR de El Prat de Llobregat treballa en paral·lel amb 12 corrents de característiques similars, els quals passen per els mateixos processos, per a tractar de manera més eficient el cabal total d'entrada a la planta. La planta està integrada per dues línies diferenciades: la línia d'aigua i la línia de fangs. Dins de cadascuna d'elles esdevenen diferents processos tal i com es pot observar en la Figura 25 i més detalladament en la figura 26 [70].

Taula 12. Característiques de les aigües residuals d'entrada i sortida total de l'EDAR El Prat de Llobregat l'any 2010 (Font: UPC, 2010)

	Cabal		MES			DQO			DBO ₅			N total			P total		
	m ³ /mes	m ³ /dia	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%
			E	S	rend	E	S	rend	E	S	rend	E	S	rend	E	S	rend
Gener '10	8.653.047	279.131	197	10	94,9%	565	30	94,7%	240	7	97,1%	62	7,5	87,9%	7,3	1,6	78,1%
Febrer '10	8.295.451	296.266	183	20	89,1%	531	44	91,7%	235	12	94,9%	62	10,2	83,5%	7,1	1,9	73,2%
Març '10	8.852.822	285.575	205	19	90,7%	540	44	91,9%	221	9	95,9%	61	13,5	77,9%	7,0	2,2	68,6%
Abril '10	7.565.225	252.174	227	15	93,4%	638	45	92,9%	300	8	97,3%	67	9,2	86,3%	8,0	2,1	73,8%
Maig '10	9.182.924	296.233	190	10	94,7%	518	34	93,4%	210	4	98,1%	51	8,9	82,5%	7,2	3,0	58,3%
Juny '10	7.737.234	257.908	224	15	93,3%	595	42	92,9%	272	3	98,9%	59	10,3	82,5%	7,6	2,0	73,7%
Juliol '10	8.028.150	258.972	252	9	96,4%	695	37	94,7%	235	3	98,7%	61	9,2	84,9%	8,3	3,4	59,0%
Agost '10	7.645.487	246.629	174	7	96,0%	575	29	95,0%	210	4	98,1%	53	9,7	81,7%	6,6	4,0	39,4%
Setembre '10	8.676.232	289.208	191	10	94,8%	547	31	94,3%	220	5	97,7%	57	9,0	84,2%	6,9	3,0	56,5%
Octubre '10	8.905.387	287.271	227	12	94,7%	584	39	93,3%	255	5	98,0%	55	11,9	78,4%	5,3	2,9	45,3%
Novembre '10	7.824.237	260.808	246	12	95,1%	671	38	94,3%	288	6	97,9%	66	10,4	84,2%	5,6	2,4	57,1%
Desembre '10	8.363.457	269.789	221	17	92,3%	636	44	93,1%	280	7	97,5%	64	12,9	79,8%	5,8	2,5	56,9%
TOTAL	99.729.653																
MITJA	8.310.804	273.330	211	13	93,8%	591	38	93,5%	247	6	97,5%	60	10,2	82,8%	6,9	2,6	61,7%
DESV.ESTAND	± 548.199	± 17.721	± 25	± 4	± 2,2%	± 57	± 6	± 1,1%	± 31	± 3	± 1,1%	± 5,0	± 1,8	± 3,0%	± 0,9	± 0,7	± 12,0%
MÀXIM	9.182.924	296.266	252	20	96,4%	695	45	95,0%	300	12	98,9%	67	13,5	87,9%	8,3	4,0	78,1%
MÍNIM	7.565.225	246.629	174	7	89,1%	518	29	91,7%	210	3	94,9%	51	7,5	77,9%	5,3	1,6	39,4%

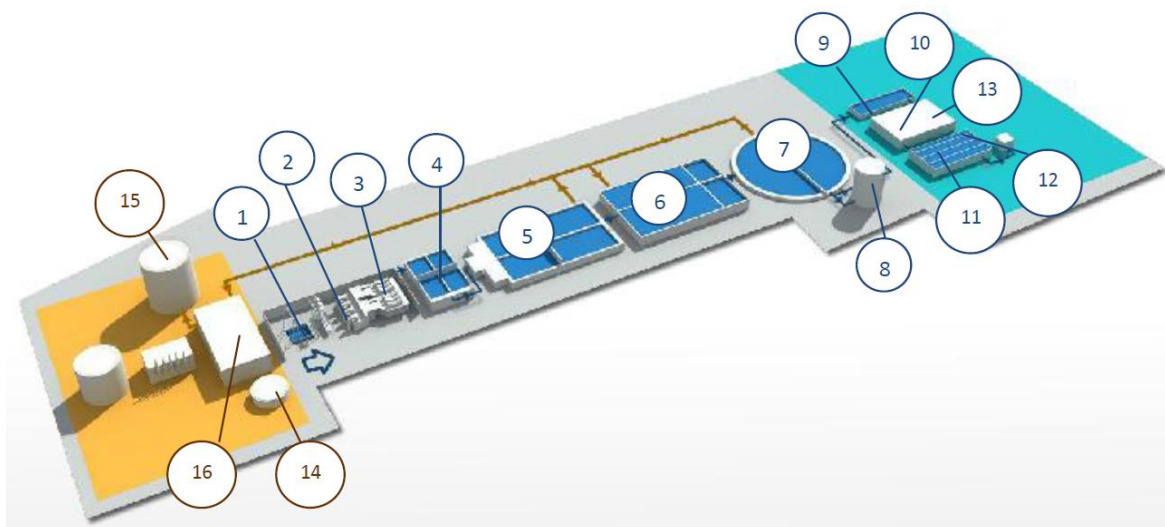


Figura 25. Representació esquemàtica dels processos que integren l'EDAR El Prat de Llobregat (Font: AMB, 2017)

9.1.1. Línia d'aigua

1. Pou de graves i predesbast: Deté l'aigua uns instants perquè es dipositin graves i altres sòlids pesants al fons del pou. Després la fa passar per una reixa que reté plàstics, papers no dissolts, altres sòlids gruixuts i objectes majors de 10 centímetres, abans de fer-la passar per la resta d'instal·lacions. Els residus que s'obtenen aquí es destinen a deposició controlada.

2. Bombes d'elevació: Impulsen l'aigua fins al punt més alt de la depuradora a fi de fer-la circular per gravetat per la resta de les instal·lacions.

3. Desbast: Fa passar l'aigua per un conjunt de reixes i tamisos que eliminen altres sòlids més fins. Les reixes retenen els sòlids de fins a 2,5 centímetres i els tamisos, els de 3 a 5 mil·límetres. El desbast és clau per evitar danys o obturacions en els processos de conducció i tractament posteriors. Els residus que s'extreuen aquí es premsen i es destinen a deposició controlada.

4. Dessorrador i desgreixador: Separa simultàniament de l'aigua les sorres i els greixos. Les sorres cauen al fons de la instal·lació per decantació i s'extreuen amb unes bombes. Els greixos, olis i escumes s'emulsionen per millorar-ne la flotabilitat i s'extreuen des de la superfície. L'eliminació de les sorres evita l'abració de la maquinària posterior; l'extracció dels greixos, la distorsió dels tractaments biològics posteriors. Aquest procés dura aproximadament 10 minuts, i els residus que s'extreuen aquí es destinen a deposició controlada.

5. Decantador primari: Elimina per decantació el 60% i el 70% dels sòlids en suspensió que no s'han pogut eliminar en el pretractament anterior. Aquests fangs primaris inclouen fins al 35% de la matèria orgànica que conté l'aigua residual. Aquest procés dura al voltant de 3 hores.

6. Reactor biològic amb eliminació de nutrients: Fa passar l'aigua per diversos tancs on es creen les condicions perquè diferents tipus de bacteris es desenvolupin i eliminin fins al 70% del nitrogen i el fòsfor presents a l'aigua residual. Aquest procés dura entre 10 i 14 hores.

7. Decantador secundari: Separa l'aigua dels bacteris, que sedimenten en forma de fang diluït. Aquest fang, secundari o actiu, consisteix en gairebé el 60% de tota la matèria orgànica que hi havia a l'aigua residual. Això vol dir que entre el decantador primari i el secundari s'elimina fins al 95% dels sòlids en suspensió i de la matèria orgànica que hi havia a l'aigua. Un cop separat de l'aigua, el fang secundari rep un tractament específic a la línia de fangs. Aquest procés dura aproximadament 5 hores.

8. Sortida d'aigua i emissari submarí: Part de l'aigua depurada es condueix al mar, on s'aboca a través d'un emissari submarí de tres quilòmetres de llarg i 2,5 metres de diàmetre.

9. Tanc de barreja i floculació: S'afegeix una substància química que fa que les poques restes de matèria orgànica que encara no s'han pogut separar de l'aigua es compactin en floccs.

10. Decantador de lamel·les: S'afegeix una microsorta que s'adhereix als floccs de matèria orgànica i facilita que precipitin en passar pel decantador de lamel·les.

11. Tamisos: Filtren l'aigua i retenen partícules de fins a 1 micra (0,01 mil·límetres). Aquests tamisos són tan fins que retenen els ous dels paràsits intestinals.

12. Desinfecció: S'apliquen a l'aigua uns raigs ultraviolats que maten els virus i bacteris que hi puguin haver. A continuació, s'hi afegeix clor (hipoclorit) per garantir una desinfecció continuada. Després de la desinfecció, l'aigua es considera regenerada.

13. Membranes d'ultrafiltració i osmosi inversa: Filtren part de l'aigua regenerada per extreure'n qualsevol impuresa.

9.1.2. Línia de fangs

14. Espessidor: Atès que els fangs provinents del decantador secundari estan molt diluïts (contenen menys de l'1% de matèria sòlida) es passen per l'espessidor, que treu aigua per concentrar els fangs fins al 6% de matèria sòlida.

15. Digestor: Dipòsit on es tanquen els fangs sense contacte amb l'aire. S'escalfen i es remouen per afavorir un procés de fermentació anaeròbica (sense oxigen). Durant aquesta fermentació es produeix una barreja de CO₂ i metà, anomenada biogàs, que es transporta al gasòmetre.

16. Deshidratador i assecatge tèrmic: El deshidratador centrifuga els fangs fins que assoleixen una consistència plàstica. Després, l'assegador escalfa els fangs per eliminar fins el 95% de la humanitat restant. Els fangs estabilitzats s'usen en processos de compostatge o com un combustible alternatiu en cimenteres.

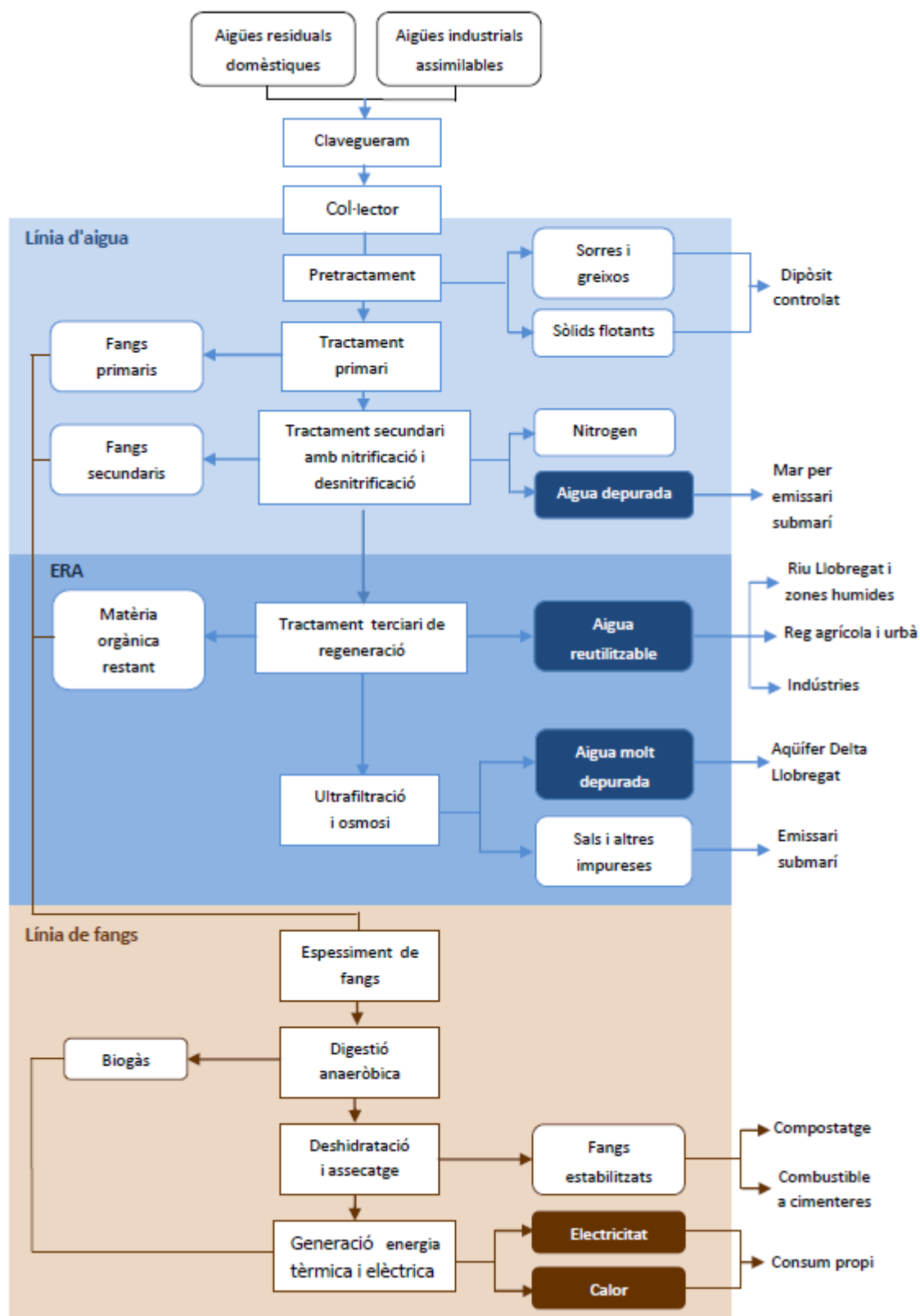


Figura 26. Representació detallada dels processos que integren l'EDAR El Prat de Llobregat (Font: AMB, 2017)

10. Estudi del potencial econòmic

Un cop realitzada la comparativa de tecnologies de recuperació de fòsfor i nitrogen, es procedeix a escollir-ne una de cada per a dur a terme l'estudi del potencial econòmic corresponent. La elecció de la tecnologia s'ha dut a terme a partir dels diferents paràmetres estudiats, tot i que, els principals factors que s'han tingut en compte han estat la maduresa i el mecanisme que s'utilitza. Així doncs, s'han escollit dues tecnologies d'adsorció i bescanvi iònic (Polonite® i Zeolita Clinoptilolita), a partir de les quals es determinarà si és viable o no implementar-les a l'EDAR El Prat de Llobregat, més concretament es realitzarà en una de les 12 línies que treballen en paral·lel, i posteriorment es realitzarà el càlcul a tota la EDAR.

10.1. Polonite®

Per a realitzar l'estudi de viabilitat econòmica d'aquesta tecnologia, es tindran en compte els factors següents: CAPEX (o inversions en bens de capital), on es tindrà en compte el cost estructural de la tecnologia; OPEX (o inversions en bens d'operació i manteniment), on es tindrà en compte el cost associat al funcionament del procés; i beneficis d'implementar aquesta tecnologia, on es contempla la venda del producte final obtingut, l'estalvi en productes químics, i l'estalvi en gestió de biosòlids.

10.1.1. CAPEX

Com es tracta d'un procés d'adsorció per gravetat, es considera com a inversió de capital el cost de construcció del dipòsit necessari que requereix la tecnologia tenint en compte el cabal d'aigua que es tracta. Així doncs, es procedeix a dimensionar tal dipòsit i posteriorment quantificar-ne el seu preu.

10.1.1.1. Dimensionament

A partir de la Taula 12, es considera un cabal d'aigua d'entrada total mitjà de 273.330 m³/dia i per tant, el cabal d'entrada a una de les 12 línies es considera 22.777,5 m³/dia. Aquest cabal té una concentració de fòsfor mitjana de 6,9 mg/l. A continuació, es procedeix a calcular la quantitat necessària d'adsorbent i el seu cost associat.

Inicialment, considerant un rendiment d'eliminació biològica de fòsfor del 30% a l'EDAR El Prat de Llobregat i tenint en compte una eficiència de recuperació del 90% dels fosfats d'entrada al tractament amb Polonite®, es calcula la quantitat anual total del fòsfor a recuperar mitjançant aquesta tecnologia [41, 77].

$$Fòsfor a recuperar = 6,9 \frac{mg P}{L} \cdot (1 - 0,3) \cdot 0,9 = 4,347 \frac{mg P}{L}$$

$$Fòsfor a recuperar = 22.777,5 \frac{m^3 entrada}{dia} \cdot \frac{1000l}{m^3} \cdot \frac{4,347 mg P}{1 l} \cdot \frac{1 kg P}{10^6 mg P} \cdot \frac{365 dies}{any} = 36.140,03 \frac{kg P}{any}$$

Sabent que el material es satura quan ha adsorbit aproximadament un 12% del seu pes, es calcula la quantitat d'adsorbent necessari per a fer front a aquesta quantitat anual de fòsfor [73].

$$Quantitat d'adsorbent necessari = 36.140,03 \frac{kg P}{any} \cdot \frac{1 kg adsorbent}{0,12 kg P} = 301.166,95 \frac{kg adsorbent}{any}$$

Posteriorment, es procedeix a calcular el volum que ocupa aquesta quantitat d'adsorbent per a dimensionar el dipòsit necessari que requeriria aquesta tecnologia, considerant un canvi de material adsorbent cada any.

$$Volum d'adsorbent necessari = 301.166,95 \frac{kg adsorbent}{any} \cdot \frac{1 m^3 adsorbent}{730 kg adsorbent} = 412,56 \frac{m^3 adsorbent}{any}$$

Finalment es calcula quin ha de ser el volum del dipòsit tenint en compte un HRT d'una hora. Així doncs, el volum mínim del dipòsit es calcula com la suma del cabal per hora d'entrada al procés (949,06 m³/h), més el volum que ocupa l'adsorbent.

$$Volum mínim dipòsit = 412,56 m^3 + 949,06 m^3 = 1361,62 m^3$$

De tota manera, com existeix espai entre les partícules d'adsorbent, cal un dipòsit de majors dimensions. El volum necessari del dipòsit es considera un 20% major que el volum mínim calculat.

$$Volum dipòsit = 1,2 \cdot volum mínim dipòsit = 1633,94 m^3 \approx \mathbf{1650 m^3}$$

10.1.1.2. Estimació dels costos de construcció

A partir d'un projecte de construcció d'un dipòsit de característiques similars, es procedeix a realitzar l'estudi dels costos de construcció d'aquesta infraestructura (Taula 13) [74].

Taula 13. Estimació dels costos de construcció d'un dipòsit de 1.000 m³ per a implementar Polonite® en una de les línies de l'EDAR El Prat de Llobregat (Font: Blasco, 2010)

	Euros	%
<i>Preparació del terreny</i>	5.800,17	3,20
<i>Cimentació</i>	31.582,10	17,40
<i>Conduccions</i>	19.612,76	10,80
<i>Dipòsit</i>	87.477,58	48,19
<i>Equips d'operació</i>	8.132,20	4,48
<i>Instal·lació de bombeig</i>	18.176,80	10,01
<i>Seguretat i salut</i>	1.989,45	1,10
<i>Varis</i>	8.747,72	4,82
<i>Cost execució material</i>	181.518,78	
<i>Despeses generals</i>	23.597,44	13,00
<i>Benefici industrial</i>	10.891,13	6,00
<i>Cost total sense I.V.A.</i>	216.007,35	
<i>I.V.A</i>	34.561,18	16%
<i>Cost total final</i>	250.568,53	

Considerant que la dimensió del dipòsit necessari és de 1650 m³, que el cost de construcció està calculat per un dipòsit de 1000 m³ i que l'augment del preu no és proporcional al augment de volum del dipòsit, es considera un CAPEX aproximat de la instal·lació de:

$$CAPEX \approx 350.000 \text{ €}$$

10.1.2. OPEX

En aquest apartat, es té en compte el cost de manteniment i operació de la instal·lació. Al tractar-se d'un procés d'adsorció que consisteix en un filtratge per gravetat, no es considera un consum elèctric

extra apart del ja existent en la línia de tractament. Per altre banda, no és necessària la contractació d'operaris, ja que els treballadors de la pròpia planta podrien fer front a la supervisió i manteniment de la tecnologia. Així doncs, es considera com a cost d'operació i manteniment de la tecnologia la despesa en adsorbent Polonite®, el qual ha de ser reemplaçat cada cert temps un cop ha quedat saturat (dut a terme pels operaris de la instal·lació); el cost en productes químics per aconseguir un pH de sortida proper a 7; i el cost de manteniment periòdic de la instal·lació.

10.1.2.1. Adsorbent

Un cop determinada la quantitat necessària d'adsorbent (calculada anteriorment) per a que aquest tingui un cicle de vida d'un any, es procedeix a calcular el preu d'aquest.

$$\text{Preu adsorbent} = 412,56 \frac{\text{m}^3 \text{ adsorbent}}{\text{any}} \cdot \frac{347,47 \text{ €}}{1 \text{ m}^3 \text{ adsorbent}} = 143.352,22 \frac{\text{€}}{\text{any}}$$

10.1.2.2. Productes químics

La tecnologia Polonite® fa que el cabal de sortida tingui un pH d'aproximadament 12. És necessari addicionar un àcid per a equilibrar el pH al voltant de 7-8. Així doncs, es calcula la quantitat i el cost d'àcid sulfúric (H_2SO_4) concentrat al 98% necessari a addicionar en funció del cabal tractat [72].

Dades:

Q_{entrada} : Cabal d'entrada al procés = 22.777,5 m³/dia = 8.313.787.500 l/any

C_{entrada} : Concentració d' OH^- del cabal d'entrada = 10^{-2} mols OH^- /l

C_{sortida} : Concentració d' OH^- del cabal de sortida = 10^{-6} mols OH^- /l

$$\begin{aligned} \text{Cabal } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\%} &= (10^{-2} - 10^{-6}) \frac{\text{mols } \text{OH}^-}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mols } \text{OH}^-} \cdot \frac{98,08 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ l } \text{H}_2\text{SO}_4}{1,84 \text{ kg } \text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \\ &\frac{1 \text{ l } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\%}}{0,98 \text{ l } \text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{8.313.787.500 \text{ L}}{\text{any}} = 226.079,52 \frac{1 \text{ l } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\%}}{\text{any}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Cost } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\%} &= 226.079,52 \frac{1 \text{ l } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\%}}{\text{any}} \cdot \frac{1,84 \text{ kg } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\%}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ t}}{1000 \text{ kg}} \cdot \frac{228,77 \text{ €}}{1 \text{ t } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\%}} = \\ &95.165,72 \frac{\text{€}}{\text{any}} \end{aligned}$$

10.1.2.3. Manteniment

El cost de manteniment de tota la línia de tractament d'una EDAR amb el cabal estudiat (22.777,5 m³/dia) varia entre 107.000 i 203.000 €/any [78]. Considerant un cost de manteniment mitjà, s'obté un cost mitjà de manteniment de l'EDAR al complet de 155.000 €/any.

Degut a que la tecnologia Polonite® és un sistema de filtratge, on el material adsorbent és reemplaçat cada cert temps, el cost de manteniment de la instal·lació és reduït en comparació amb el cost de manteniment total de tota la planta, ja que no s'addiciona cap producte químic i el cost de manteniment es deu al canvi d'adsorbent un cop a l'any i a la conservació de la pròpia infraestructura. Així doncs, es considera que el cost de manteniment d'aquesta tecnologia és un 5% de cost de manteniment total de l'EDAR.

$$\text{Cost manteniment} = 0,05 \cdot 155.000 = 7.750 \text{ €}$$

10.1.3. Ingressos

En aquest apartat es tenen en compte tant el benefici directe de la venda de l'adsorbent saturat com a fertilitzant, com l'estalvi en productes químics i en la gestió de biosòlids generats. En quant a manteniment, es considera el mateix degut a que la tecnologia estudiada actua un cop ha finalitzat tot el procés realitzat a la planta existent actualment, de manera que el cost de manteniment de la planta ,excloent el propi de la tecnologia Polonite®, segueix essent el mateix.

10.1.3.1. Venta d'adsorbent saturat

El producte saturat obtingut (ric en fòsfor) té gran potencial en la indústria agrícola, ja que pot ser utilitzat com a fertilitzant. El preu de mercat de fertilitzants rics en fòsfor el 2017 és bastant variable en funció de territori i del mes de l'any. Tot i així, el seu preu sol oscil·lar entre 270 - 320 €/t [75]. D'aquesta manera es considera un preu mitjà de 295 €/t per a la venda del fertilitzant obtingut un cop saturat el material adsorbent.

$$\text{Venta adsorbent saturat} = 301.166,95 \frac{\text{kg adsorbent}}{\text{any}} \cdot \frac{1 \text{ t}}{1000 \text{ kg}} \cdot \frac{295 \text{ €}}{1 \text{ t}} = 88.844,25 \frac{\text{€}}{\text{any}}$$

10.1.3.2. Estalvi en gestió de fangs

La tecnologia Polonite® permet reduir la generació de fangs (matèria seca) al voltant d'un 9% del total generat a la planta [82]. A l'EDAR El Prat de Llobregat la generació de fangs l'any 2014 va ser d'aproximadament 12.500 t/any tal i com es mostra a la Figura 27, i el cost de gestió d'aquest biosòlids és de 39 €/t [76]. A continuació, es realitza el càlcul corresponent a l'estalvi en gestió de fangs considerant una de les 12 línies de tractament.

$$\text{Estalvi en gestió de fangs} = \frac{1}{12} \cdot 0,09 \cdot 12500 \frac{\text{t}}{\text{any}} \cdot \frac{39 \text{ €}}{\text{t}} = 3.656,25 \frac{\text{€}}{\text{any}}$$

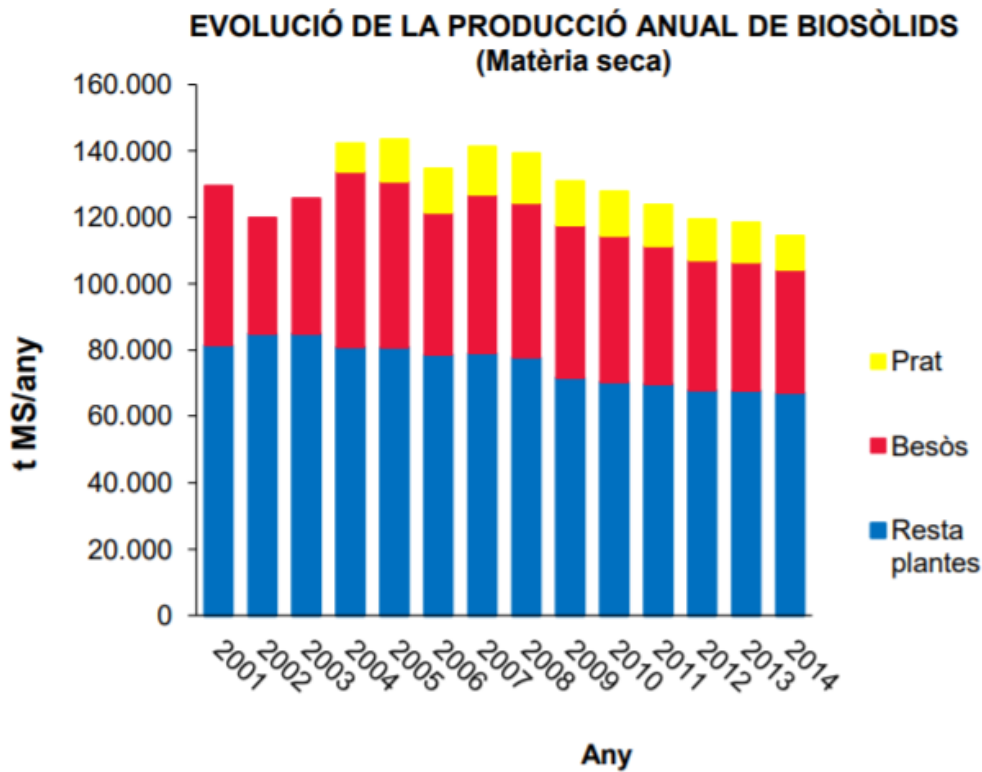


Figura 27. Evolució de la producció de biosòlids a Catalunya (Font: ACA, 2015)

10.1.3.3. Estalvi en productes químics

Actualment es fa ús de sals metàl·liques per a provocar precipitació química i reduir la concentració de fòsfor al efluent de sortida de la planta. Segons dades obtingudes de l'EDAR El Prat de Llobregat, es considera el següent cost associat a aquest procés de precipitació, que inclou el procés de sedimentació, filtració i desinfecció [80].

$$\text{Cost fix en productes químics} = \frac{1}{12} \cdot 357.000 \frac{\text{€}}{\text{any}} = 29.750 \frac{\text{€}}{\text{any}}$$

$$\text{Cost variable en productes químics} = \frac{1}{12} \cdot 0,0285 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \cdot 22.777,5 \frac{\text{m}^3}{\text{dia}} \cdot \frac{365 \text{ dies}}{\text{any}} = 19.745,25 \frac{\text{€}}{\text{any}}$$

$$\text{Estalvi en productes químics} = 29.750 \frac{\text{€}}{\text{any}} + 19.745,25 \frac{\text{€}}{\text{any}} = 49.495,25 \frac{\text{€}}{\text{any}}$$

10.1.4. Balanç econòmic global

Un cop realitzat l'estudi econòmic desglossat de la tecnologia Polonite®, es procedeix a realitzar l'estudi de viabilitat global d'implementació d'aquest procés (Taula 14).

Taula 14. Balanç econòmic anual de la tecnologia Polonite® a l'EDAR El Prat de Llobregat

<i>Balanç econòmic anual</i>	<i>€/any</i>
OPEX	
<i>Adsorbent</i>	143.352,22
<i>H₂SO₄ 98%</i>	95.165,72
<i>Manteniment</i>	7.750
INGRESSOS	
<i>Adsorbent saturat</i>	88.844,25
<i>Gestió de fangs</i>	3.656,25
<i>Productes químics</i>	49.495,25
BENEFICIS (INGRESSOS – OPEX)	-104.272,19

10.1.5. Viabilitat d'implementar la tecnologia a tota la EDAR

A continuació es procedeix a calcular quina és la concentració mínima de fòsfor que es pot aconseguir mitjançant la tecnologia Polonite® a l'EDAR El Prat de Llobregat.

$$\text{Concentració min fòsfor} = \left(\frac{6,9 \text{ mg P}}{L} - 6,9 \text{ mg P} \cdot 0,3 \right) \cdot (1 - 0,9) = \mathbf{0,483 \frac{mg P}{L}}$$

Tenint en compte que el límit per normativa és de 1 mg P/L, en quant a límits de concentració es considera una tecnologia viable i, en cas de que en un futur els límits fossin més restrictius, Polonite® també podria fer front a la normativa.

En quant a la dimensió de la infraestructura, el gran volum d'adsorbent necessari per a que només calgui un canvi anual fa que la tecnologia necessiti un espai massa gran, fet que complica que es pugui implementar en una EDAR ja existent.

En termes econòmics, el cost de capital d'implementar la tecnologia a tota la planta (12 línies) es calcula tenint en compte el cost de capital d'implantar-la en una sola línia. Tot i així, no es un càlcul lineal, ja que el fet d'aplicar-ho a tota la EDAR reduiria cost per línia. Així doncs, s'aproxima el següent cost:

$$\text{CAPEX EDAR sencera} = \mathbf{3.000.000 \text{ €}}$$

Per altre banda, es mostra el balanç econòmic d'implementar aquesta tecnologia a les 12 línies de la EDAR (Taula 15).

Taula 15. Balanç econòmic anual de la tecnologia Polonite® a l'EDAR El Prat de Llobregat

<i>Balanç econòmic anual</i>	<i>€/any</i>
<i>Cost una sola línia</i>	104.272,19
<i>Cost EDAR sencera (12 línies)</i>	1.251.266,28

Tenint en compte el balanç econòmic anual, es calcula l'increment de cost de tractament per m³ d'aigua residual.

$$\text{Cost de tractament extra} = 1.251.266,28 \frac{\text{€}}{\text{any}} \cdot \frac{1 \text{ any}}{99.765.450 \text{ m}^3} = 0,0125 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$$

10.2. Zeolita Clinoptilolita

Per a realitzar l'estudi de viabilitat econòmica d'aquesta tecnologia, es tindran en compte els factors següents: CAPEX (o inversions en bens de capital), on es tindrà en compte el cost estructural de la tecnologia; OPEX (o inversions en bens d'operació i manteniment), on es tindrà en compte el cost associat al funcionament del procés; i beneficis d'implementar aquesta tecnologia, on es contempla la venda del producte final obtingut i l'estalvi en productes químics.

10.2.1. CAPEX

Com es tracta d'un procés d'adsorció amb bescanvi iònic per gravetat, es considera com a inversió de capital el cost de construcció del dipòsit necessari que requereix la tecnologia tenint en compte el cabal d'aigua que es tracta. Així doncs, es procedeix a dimensionar tal dipòsit i posteriorment quantificar-ne el seu preu.

10.2.1.1. Dimensionament

A partir de la Taula 12, es considera un cabal d'aigua d'entrada total mitjà de 273.330 m³/dia i per tant, el cabal d'entrada a una de les 12 línies es considera 22.777,5 m³/dia. Aquest cabal té una concentració de nitrogen mitjana de 60 mg/l. A continuació, es procedeix a calcular la quantitat necessària d'adsorbent i el seu cost associat.

Inicialment, considerant un rendiment d'eliminació biològica de nitrogen del 82,8% a l'EDAR El Prat de Llobregat (Taula 12) i tenint en compte una eficiència de recuperació mitjana del 96,5% del nitrogen

d'entrada al tractament amb Zeolita Clinoptilolita, es calcula la quantitat anual total del nitrogen a recuperar mitjançant aquesta tecnologia [54, 77].

$$\text{Nitrogen a recuperar} = 60 \frac{\text{mg N}}{\text{L}} \cdot (1 - 0,828) \cdot 0,965 = 9,96 \frac{\text{mg N}}{\text{L}}$$

$$\text{Nitrogen a recuperar} = 22.777,5 \frac{\text{m}^3 \text{ entrada}}{\text{dia}} \cdot \frac{1000 \text{ l}}{\text{m}^3} \cdot \frac{9,96 \text{ mg N}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ kg N}}{10^6 \text{ mg N}} \cdot \frac{365 \text{ dies}}{\text{any}} = 82.805,32 \frac{\text{kg N}}{\text{any}}$$

Sabent que el material té una capacitat màxima d'adsorció en tractament d'aigües residuals propera a 20 g N/kg d'adsorbent, es calcula la quantitat necessària d'aquest per a poder recuperar la quantitat de nitrogen calculada anteriorment [81].

$$\text{Quantitat d'adsorbent necessari} = 82.805,32 \frac{\text{kg N}}{\text{any}} \cdot \frac{1 \text{ kg adsorbent}}{20 \cdot 10^{-3} \text{ kg N}} = 4.140.266 \frac{\text{kg adsorbent}}{\text{any}}$$

Posteriorment, es procedeix a calcular el volum que ocupa aquesta quantitat d'adsorbent per a dimensionar el dipòsit necessari que requeriria aquesta tecnologia, considerant un canvi de material adsorbent cada any i tenint en compte una densitat dels grànuls de zeolita de 900 kg/m³ [79].

$$\text{Volum d'adsorbent necessari} = 4.140.266 \frac{\text{kg adsorbent}}{\text{any}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ adsorbent}}{900 \text{ kg adsorbent}} = 4.600,30 \frac{\text{m}^3 \text{ adsorbent}}{\text{any}}$$

Finalment es calcula quin ha de ser el volum del dipòsit tenint en compte un HRT d'una hora. Així doncs, el volum mínim del dipòsit es calcula com la suma del cabal per hora d'entrada al procés (949,06 m³/h), més el volum que ocupa l'adsorbent.

$$\text{Volum mínim dipòsit} = 949,06 \text{ m}^3 + 4.600,30 \text{ m}^3 = 5.549,36 \text{ m}^3$$

De tota manera, com existeix espai entre les partícules d'adsorbent, cal un dipòsit de majors dimensions. El volum necessari del dipòsit es considera un 20% major que el volum mínim calculat.

$$\text{Volum dipòsit} = 1,2 \cdot \text{volum mínim dipòsit} = 6.659,23 \text{ m}^3 \approx \mathbf{6.660 \text{ m}^3}$$

10.2.1.2. Estimació dels costos de construcció

A partir d'un projecte de construcció d'un dipòsit de característiques similars, es procedeix a realitzar l'estudi dels costos de construcció d'aquesta infraestructura (Taula 16) [74].

Taula 16. Estimació dels costos de construcció d'un dipòsit de 1.000 m³ per a implementar la tecnologia d'adsorció amb Zeolita Clinoptilolita en una de les línies de l'EDAR El Prat de Llobregat (Font: Blasco, 2010)

	Euros	%
<i>Preparació del terreny</i>	5.800,17	3,20
<i>Cimentació</i>	31.582,10	17,40
<i>Conduccions</i>	19.612,76	10,80
<i>Dipòsit</i>	87.477,58	48,19
<i>Equips d'operació</i>	8.132,20	4,48
<i>Instal·lació de bombeig</i>	18.176,80	10,01
<i>Seguretat i salut</i>	1.989,45	1,10
<i>Varis</i>	8.747,72	4,82
<i>Cost execució material</i>	181.518,78	
<i>Despeses generals</i>	23.597,44	13,00
<i>Benefici industrial</i>	10.891,13	6,00
<i>Cost total sense I.V.A.</i>	216.007,35	
<i>I.V.A</i>	34.561,18	16%
<i>Cost total final</i>	250.568,53	

Considerant que la dimensió del dipòsit necessari és de 6.660 m³, que el cost de construcció està calculat per un dipòsit de 1000 m³ i que l'augment del preu no és proporcional al augment de volum del dipòsit, es considera un CAPEX aproximat de la instal·lació de:

$$CAPEX \approx 1.000.000 \text{ €}$$

10.2.2. OPEX

En aquest apartat, es té en compte el cost de manteniment i operació de la instal·lació. Al tractar-se d'un procés d'adsorció que consisteix en un filtratge per gravetat, no es considera un consum elèctric

extra apart del ja existent en la línia de tractament. Per altre banda, no és necessària la contractació d'operaris, ja que els treballadors de la pròpia planta podrien fer front a la supervisió i manteniment de la tecnologia. Així doncs, es considera com a cost d'operació i manteniment de la tecnologia la despesa en adsorbent Zeolita Clinoptilolita, el qual ha de ser reemplaçat cada cert temps un cop ha quedat saturat (dut a terme pels operaris de la instal·lació); i el cost de manteniment periòdic de la instal·lació.

10.2.2.1. Adsorbent

Un cop determinada la quantitat necessària d'adsorbent (calculada anteriorment) per a que aquest tingui un cicle de vida d'un any, es procedeix a calcular el preu d'aquest tenint en compte un preu de l'adsorbent granulat de 115€/t [62].

$$\text{Preu adsorbent} = 4.140.266 \frac{\text{kg adsorbent}}{\text{any}} \cdot \frac{1 \text{ t}}{1000 \text{ kg}} \cdot \frac{115 \text{ €}}{1 \text{ t adsorbent}} = 476.130,59 \frac{\text{€}}{\text{any}}$$

10.2.2.2. Manteniment

El cost de manteniment de tota la línia de tractament d'una EDAR amb el cabal estudiat (22.777,5 m³/dia) varia entre 107.000 i 203.000 €/any [80]. Considerant un cost de manteniment mitjà, s'obté un cost mitjà de manteniment de l'EDAR al complet de 155.000 €/any.

Degut a que la tecnologia per adsorció amb Zeolita Clinoptilolita és un sistema de filtratge, on el material adsorbent és reemplaçat cada cert temps, el cost de manteniment de la instal·lació és reduït en comparació amb el cost de manteniment total de tota la planta, ja que no s'addiciona cap producte químic i el cost de manteniment es deu al canvi d'adsorbent un cop a l'any i a la conservació de la pròpia infraestructura. Així doncs, es considera que el cost de manteniment d'aquesta tecnologia és un 10% de cost de manteniment total de l'EDAR, donat les grans dimensions de la infraestructura necessària.

$$\text{Cost manteniment} = 0,10 \cdot 155.000 = 15.500 \text{ €}$$

10.2.3. Ingressos

En aquest apartat es té en compte el benefici directe de la venda de l'adsorbent saturat com a fertilitzant. En aquest cas no es contempla l'estalvi en productes químics ni l'estalvi en gestió de fangs, ja que per eliminar l'excessiva concentració de fòsfor seguiria fent falta addicionar clorur de ferro i la quantitat de fangs generats seria similar. En quant a manteniment, es considera el mateix degut a que la tecnologia estudiada actua un cop ha finalitzat tot el procés realitzat a la planta existent actualment, de manera que el cost de manteniment de la planta, excloent el propi de la tecnologia d'adsorció amb Zeolita Clinoptilolita segueix essent el mateix.

10.2.3.1. Venta d'adsorbent saturat

El producte saturat obtingut (ric en nitrogen) té gran potencial en la indústria agrícola, ja que pot ser utilitzat com a fertilitzant. El preu de mercat de fertilitzants rics en nitrogen el 2017 és bastant variable en funció de territori i del mes de l'any. Tot i així, el seu preu de mercat mitjà és d'aproximadament 220 €/t [75].

$$\text{Venta adsorbent saturat} = 4.140.266 \frac{\text{kg adsorbent}}{\text{any}} \cdot \frac{1 \text{ t}}{1000 \text{ kg}} \cdot \frac{220 \text{ €}}{1 \text{ t}} = 910.858,52 \frac{\text{€}}{\text{any}}$$

10.2.4. Balanç econòmic global

Un cop realitzat l'estudi econòmic desglossat de la tecnologia d'adsorció amb Zeolita Clinoptilolita es procedeix a realitzar l'estudi de viabilitat global d'implementació d'aquest procés (Taula 17).

Taula 17. Balanç econòmic anual de la tecnologia d'adsorció amb Zeolita Clinoptilolita a l'EDAR El Prat de Llobregat

<i>Balanç econòmic anual</i>	<i>€/any</i>
OPEX	
Adsorbent	476.130,59
Manteniment	15.500
INGRESSOS	
Adsorbent saturat	910.858,52
BENEFICIS (INGRESSOS – OPEX)	419.227,93

10.2.5. Viabilitat d'implementar la tecnologia a tota la EDAR

A continuació es procedeix a calcular quina és la concentració mínima de nitrogen que es pot aconseguir mitjançant la tecnologia Polonite® a l'EDAR El Prat de Llobregat.

$$\text{Concentració min nitrogen} = \left(\frac{60 \text{ mg N}}{L} - 60 \text{ mg N} \cdot 0.828 \right) \cdot (1 - 0,965) = 0,3612 \frac{\text{mg N}}{L}$$

Tenint en compte que el límit per normativa és de 10 mg N/L, en quant a límits de concentració es considera una tecnologia viable i, en cas de que en un futur els límits fossin més restrictius, la tecnologia també podria fer front a la normativa.

En quant a la dimensió de la infraestructura, el gran volum d'adsorbent necessari per a que només calgui un canvi anual fa que la tecnologia necessiti un espai massa gran, fet que complica que es pugui implementar en una EDAR ja existent.

En termes econòmics, el cost de capital d'implementar la tecnologia a tota la planta (12 línies) es calcula tenint en compte el cost de capital d'implantar-la en una sola línia. Tot i així, no es un càlcul lineal, ja que el fet d'aplicar-ho a tota la EDAR reduiria cost per línia. Així doncs, s'aproxima el següent cost:

$$\text{CAPEX EDAR sencera} = 8.500.000 \text{ €}$$

Per altre banda, es mostra el balanç econòmic d'implementar aquesta tecnologia a les 12 línies de la EDAR (Taula 18).

Taula 18. Balanç econòmic anual de la tecnologia d'adsorció amb Zeolita Clinoptilolita a l'EDAR El Prat de Llobregat

<i>Balanç econòmic anual</i>	<i>€/any</i>
<i>Benefici una sola línia</i>	419.227,93
<i>Benefici EDAR sencera (12 línies)</i>	5.030.735,16

Tenint en compte el CAPEX i el balanç anual, es mostra el temps d'amortització de la tecnologia:

$$\text{Temps d'amortització} = \frac{\text{CAPEX}}{\text{Benefici EDAR sencera}} = 1,69 \text{ anys}$$

Tenint en compte el balanç econòmic anual, es calcula l'increment de cost de tractament per m³ d'aigua residual.

$$\text{Estalvi de tractament extra} = 5.030.735,16 \frac{\text{€}}{\text{any}} \cdot \frac{1 \text{ any}}{99.765.450 \text{ m}^3} = 0,0504 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$$

Conclusions

L'estudi de viabilitat realitzat per a implementar tecnologies d'adsorció i bescanvi iònic que permetin recuperar fòsfor i nitrogen d'aigües residuals en EDARs mostra gran variabilitat en funció del preu de compra de l'adsorbent, i de la venda d'aquest com a fertilitzant un cop saturat.

La tecnologia d'adsorció Polonite®, que mostra gran selectivitat envers el fòsfor, pot reduir la concentració de fosfats del cabal de sortida fins a 0,483 mg P/L. Aquest fet, permet que la tecnologia sigui considerada de gran interès en termes d'eliminació de fòsfor. Tot i així, per tractar cabals grans com el de l'EDAR El Prat de Llobregat, és necessari un volum molt gran d'adsorbent, per tant, la infraestructura necessària per a poder implementar la tecnologia pot requerir una quantitat de terreny massa extens. En termes econòmics, tenint en compte l'actual preu de compra de l'adsorbent Polonite® i l'actual variabilitat del preu de venda d'aquest material saturat com a fertilitzant, es produeix un augment dels costos anuals de l'EDAR, concretament de $0,0125 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$.

La tecnologia per adsorció mitjançant bescanvi iònic amb Zeolita Clinoptilolita, que mostra gran selectivitat envers el nitrogen, pot reduir la concentració de nitrogen del cabal de sortida fins a 0,3612 mg N/L. Aquest fet, permet que la tecnologia sigui considerada de gran interès en termes d'eliminació de nitrogen. tot i així, és necessari un volum excessivament gran d'adsorbent per a fer front al rendiment desitjat de la tecnologia, superior inclús al necessari amb la tecnologia Polonite®. En termes econòmics, tenint en compte l'actual preu de compra de l'adsorbent i l'actual variabilitat del preu de venda d'aquest material saturat com a fertilitzant, el balanç econòmic anual mostra una disminució dels costos anuals de l'EDAR, concretament de $0,0504 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$.

Cal destacar, que els resultats obtinguts varien sensiblement en funció de la capacitat màxima d'adsorció del material, el qual té un ampli rang de variabilitat en funció del cabal tractat i de si s'ha tractat prèviament l'adsorbent. A més, la venda del material saturat com a fertilitzant depèn del preu d'extracció de roca fosfàtica, que actualment es força inferior al preu de venda estipulat per a fertilitzants, i en dificulta la seva comercialització.

Bibliografia

- [1] BORGER, J.; CARRASQUILLO, R.L.; FOWLER, D.W. *Use of recycled wash water and returned plastic concrete in the production of fresh concrete*. Adv. Cem. Based Mater, 1994, p.267-274.
- [2] AKETO, TSUYOSHI; HONDA, KOHSUKE; OHTAKE, HISAO; OKANO, KENJI; TAKANO, HIROYUKI; YAMAMOTO YASYHISA. *A simple Technology for phosphorous recovery using acid-treated concrete sludge*. Separation and Purification Technology 165, 2016, p.173-178.
- [3] HIGUCHI, HIROYOSHI. *Sustainable Use of Phosphorous in Asia*. Global Environmental Research, Vol. 19, No. 1, 2015, p.57-60.
- [4] INTERNATIONAL LAKE ENVIRONMENT COMMITTEE FOUNDATION. *Lake Kasumigaura*. World Lake Database, 2017. <http://wldb.ilec.or.jp/Details/lake/ASI-35>.
- [5] MINISTRY OF LAND, INFRASTRUCTURE, TRANSPORT AND TOURISM. *Home*. MLIT Japan, 2008. <http://www.mlit.go.jp/en/index.html>.
- [6] PINTEREST. *Lake Kasumigaura*. Japó, 2017. <https://www.pinterest.es/pin/86131411593387719/>.
- [7] JAPAN SEWAGE WORKS AGENCY. *Experimental research for phosphorous removal by new wastewater treatment Technology*. R&D Report, 2012.
- [8] ASTOM CORPORATION. *Ion exchange membrane Neosepta*. Japan, 2013. <http://www.astom-corp.jp/en/product/02.html>.
- [9] ASAHI KASEI CORPORATION. *SunForce™*. Japó, 2012. <http://www.asahi-kasei.co.jp/infofoam/en/sunforce.html>.
- [10] IIZUKA, ATSUSHI. *PAdeCS Adsorbent*. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials. Tohoku University, 2014. http://star-five.net/researcher_info/%E9%A3%AF%E5%A1%9A%E6%B7%B3/.
- [11] SWING CORPORATION. *Kobe Harvest Project*. Japó, 2012. <http://www.swing-w.com/en/information/2012/20120511.html>.
- [12] TAIHEIYO CEMENT CORPORATION. *Phosphorous recovery using Rintoru*. Research and Technology Development, 2017. <http://www.taiheiyo-cement.co.jp/english/rd/rintoru/index.html>.

- [13] HONDA, KOHSUKE; KUNISADA, MASASHI; MIYAMARU, SHIMPEI; OHTAKE, HISAO; OKANO, KENJI; TAKANO, HIROYUKI; TODA, MASAYA; YAMAMOTO; YASUHISA. *A Mobile pilot-scale plant for in situ demonstration of phosphorous recovery from wastewater using amorphous calcium silicate hydrates*. Separation and Purification Technology 170, 2016, p.116-121.
- [14] INNA, DIVYA. *Phosphorous recovery in municipal and industrial wastewater – technologies and market opportunities*. Bluetech insight report, 2015, p.9-17.
- [15] CENTRISYS CORPORATION. *AirPrex™: Process of Optimization of Biosolids Treatment with the option of Phosphate Recovery*. CNP™, 2015.
- [16] P-REX. *AirPrex® Struvite crystallization in sludge*. Technical Factsheet, 2015.
- [17] VEOLIA WATER TECHNOLOGIES. *Struvia™: Tecnología para la recuperación de fósforo en aguas residuales Industriales y municipales*. Tecnologías, 2017.
http://www.veoliawatertechnologies.es/tecnologias/recuperacion_fosforo/.
- [18] VEOLIA WATER TECHNOLOGIES. *Struvia™: Sustainable recycling of phosphorous from wastewater*, 2015.
- [19] VEOLIA WATER TECHNOLOGIES. *Struvia™: Technology for Phosphorous Recovery*. Re-Water Braunschweig, 2015.
- [20] P-REX. *Struvia™ Struvite crystallisation in sludge liquor*. Technical Factsheet, 2015.
- [21] SCHWING BIOSET. *Tecnología para la recuperación de fosforo*. Recuperación de Estruvita, 2017.
<http://www.schwingbioset.com/struvite-recovery-sp>.
- [22] RESEARCHGATE. *Phosphorous recovery from wastewater, sewage sludge and sewage sludge ash*. Conference Paper, 2016.
- [23] RESEARCHGATE. *Large-scale application of nutrient recovery from digested sludge as struvite*. Article in Water Practice & Technology, 2013.
- [24] PAQUES. *PhospaQ™*. Products, 2017. <https://en.paques.nl/products/other/phospaq>.
- [25] DRIESSEN, WILLIE. *PhospaQ™ Process: recovery of phosphorous by formatiu of sruvite*. Innovation & Technologies, 2014.

- [26] OVIVO. *PhospaQ™*. Municipal wastewater, 2017.
<http://www.ovivowater.com/product/municipal/municipal-wastewater/aerobic-treatment-nutrient-removal/sidestream-treatment/phospaq/>.
- [27] YOUTUBE. *NuReSys-P + Phosphate Recovery from Waste Water + How it works*. 2012.
<https://www.youtube.com/watch?v=t0KK-olGirs>.
- [28] NURESYS. *NuReSys*. Index, 2017. <http://www.nuresys.be/index.html>.
- [29] BUDENHEIM. *ExtraPhos®: Innovative process for the recovery of phosphorus from sewage sludge*. Budenheim ExtraPhos® Process, 2015.
- [30] STÖSSEL, EVA. *Budenheim Carbonic Acid Process*. Braunschweig, 2013.
- [31] DESMIDT, EVELYN; GHYSELBRECHT, KAREL; MEESSCHAERT, BOUDEWIJN; PINOY, LUC; RABAEY, KORNEEL; VAN DER BRUGGEN, BART; VERSTRAETE, WILLY; ZHANG, YANG. *Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 45. P.336-384, 2015.
- [32] BARBIER, O. *Phosphogreen: recycle phosphorus from effluent to produce a valuable fertilizer*. SUEZ treatment infrastructures, 2016.
- [33] LE QUINIO, MAGALI. *Phosphorus recovery with Phosphogreen™*. SUEZ International, 2016.
- [34] OSTARA NUTRIENT RECOVERY TECHNOLOGIES. *Water Resource Recovery Facility Employing Ostara Nutrient Recovery Technologies*. Ostara, 2017.
- [35] OSTARA NUTRIENT RECOVERY TECHNOLOGIES. *OSTARA WASSTRIP®: The only nutrient recovery solution that prevents digester struvite build-up*. Ostara, 2017.
- [36] OSTARA NUTRIENT RECOVERY TECHNOLOGIES. *OSTARA Pearl®: Nutrient recovery Technology customized to meet your needs*. Ostara, 2017.
- [37] OSTARA NUTRIENT RECOVERY TECHNOLOGIES. *Crystal Green®: Turn problematic struvite into Premium, high value, market-ready fertilizer*. Ostara, 2017.
- [38] OSTARA NUTRIENT RECOVERY TECHNOLOGIES. *The Pearl® Process*. Ostara, 2017.
<http://ostara.com/ostara-process/>.
- [39] OSTARA NUTRIENT RECOVERY TECHNOLOGIES. *Nutrient management solutions*. Ostara, 2017.

- [40] ECOFILTRATION NORDIC AB. *About ecofiltration nordic*. Suècia, 2017.
<http://www.ecofiltration.se/en/about-ecofiltration/>.
- [41] ECOFILTRATION NORDIC AB. *Reactive filter media*. Suècia, 2017.
<http://www.ecofiltration.se/en/reactive-filter-media/>.
- [42] UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA. *Ultra low P levels*. UPC, 2017.
- [43] WATER AND SOIL SOLUTIONS INTERNATIONAL. *Welcome*. WSSI, 2017. <http://phosphoreduc.org/>.
- [44] WATER AND SOIL SOLUTIONS INTERNATIONAL. *History*. WSSI, 2017.
<http://phosphoreduc.org/company-profile/company-profile>.
- [45] WATER AND SOIL SOLUTIONS INTERNATIONAL. *Wastewater treatment plants phosphorus harvesting and removal*. WSSI, 2017.
- [46] WATER AND SOIL SOLUTIONS INTERNATIONAL. *PhosphoReduc Product Benefits*. WSSI, 2017.
<http://phosphoreduc.org/phosphorus-removal-products-information/our-products-2>.
- [47] WIKIPEDIA. *Bentonite*. 19 de setembre, 2017. <https://en.wikipedia.org/wiki/Bentonite>.
- [48] ESKANDARY TORBAGHAN, AMENEH; KAZEMI, MOHSEN; KHABBAZ SIRJANI, MORTEZA; KHORAM ABADI, ELIAS IBRAHIMI, MANSOUR TAHMASBI, ABDOUL. *Effects of sodium and calcium bentonite on growht performance and rumen ammonia in Holstein bulls*. *Livestock Research for Rural Development* 29 (8), 2017.
- [49] BURAGOHAIN, POLY; SREDEEP, S.; SIYOURI, NADIA. *A study on the adsorption of ammonium in Bentonite and Kaolinite*. *International Journal of Chemical & Biological Sciences* Volume 1, Issue 1, p. 157-160, 2013.
- [50] INDUSTRIAL MINERALS ASSOCIATION - NORTH AMERICA. *What is Bentonite?*. Industrial Minerals, 2017. http://www.ima-na.org/?page=what_is_bentonite.
- [51] FRIEDMAN, HERSEL. *The mineral Kaolinite*. Minerals.net, 2017.
<http://www.minerals.net/mineral/kaolinite.aspx>.
- [52] BEAYDRY, JEFFREY; NAWAZ, TABISH; SENGUPTA, SUKALYAN. *Nitrogen and Phosphorus Recovery from Wastewater*. Springer International Publishing AG, p.155-166, 2015.
- [53] ROCH, NICOLAS. *Analysys of ammonia removal from wastewater market: feasibility of saltwork introducing new technology*. *Project Master of Business Administration*, 2015.

- [54] CHAHARDORI, M.; GUPTA, V.K.; MAAZINEJAD, B.; SADEGH, H.; SHAHRYARI GHOSHEKANDI, R.; YARI, M.. *Removal of ammonium ions from wastewater: A short review in the development of efficient methods*. Global J. Environ. Sci. Manage., 1(2), p.149-158, 2015.
- [55] ZEOCAT SOLUCIONES ECOLÓGICAS. *Suministro de zeolita natural de alta calidad*. Zeocat, 2017. http://www.zeolita.eu/epages/ec8897.sf/es_ES/?ObjectPath=Categories&gclid=CjwKCAiApJnRBRBIEiwAPTgmxl7dFY0hriWmRgfvS1E5S6UcusqgQhp8h5Vz_lxKchD4ieDwKOuixoCe1wQAvD_BwE.
- [56] HERZEL, HANNES; KABBE, CHRISTIAN; NÄTTROP, ANDERS; REMY, CHRISTIAN; STEMANN, JAN; THORNTON, CHRIS; WILKEN, VERENA. *Phosphorus recovery in Europe. Results from the European P-REX project. Background and Outlook*. P-REX, 2016.
- [57] BELGIORNO, VINCENZO; GRASSI, MARIANGELA; KAYKIOGLU, GUL; LOFRANO, GIUSY. *Removal on emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process*. SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability, p.15-37, 2012.
- [58] HAYAKAWA, YASUYUKI; HONGO, TERUHISA; HONMA, MASATO; IIZUKA, ATSUSHI; SASAKI, TAKESHI; YAMASAKI, AKIHIRO; YANAGISAWA, YUKIO. *Phosphorus adsorbent derived from concrete sludge (PAdeCS) and its phosphorus recovery performance*. American Chemical Society, 2012.
- [59] BARYLA, ANNA; BLISKA, PAULINA; BUS, AGNIESZKA; KARCZMARCZYK, AGNIESZKA; WOJA, KATARZYNA. *The efficiency of filtration materials (Polonite® and Leca®) supporting phosphorus removal in on site treatment Systems with wastewater infiltration*. Warsaw University of Life Sciences, p. 1401-1413, 2017.
- [60] STATISTA. *Average bentonite price in the U.S. from 2007 to 2016 (in U.S. dollars pe ton)*. Statista Inc., 2017. <https://www.statista.com/statistics/248186/average-bentonite-price/>.
- [61] STATISTA. *Average price of kaolin in the U.S. from 2007 to 2016 (in U.S. dollars per ton)*. Statista Inc, 2017. <https://www.statista.com/statistics/248194/average-price-of-kaolin/>.
- [62] ALIBABA. *Natural zeolite price*. Alibaba, 2017. https://www.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=natural+zeolite+price+.
- [63] FACULTAT DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN. *Obtención industrial del nitrógeno*. Mèxic, 2010.

- [64] UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA. *El cicle del nitrogen: tendències recents, problemes i solucions. Eutrofització*. Tecnologia i Sostenibilitat, 2017.
<https://tecnologiaisostenibilitat.cus.upc.edu/continguts/fonaments-decologia/6.-cicles-biogeoquimics/6.2.-el-cicle-del-nitrogen-tendencias-recents-problemes-i-soluciones.-eutrofitzacio>.
- [65] ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. *Nitrogen*. RSC, 2017.
<http://www.rsc.org/periodic-table/element/7/nitrogen>.
- [66] UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA. *Simulación de la implantación de diferentes tecnologías de recuperación de fósforo en una EDAR*. Treball Fi de Grau. ETSEIB, 2016.
- [67] AGÈNCIA CATALANA DE L'AIGUA. *Programa de Sanejament d'Aigües Residuals Industrials (PSARI – 2003)*. Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient, 2003.
- [68] LENNTECH B.V.. *Propiedades de fósforo – Efectos del Fósforo sobre la salud – Efectos ambientales del Fósforo*. Lenntech, 2017. <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/p.htm>.
- [69] UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA. *Estudi de les tecnologies d'eliminació i recuperació del fòsfor en una EDAR*. Treball Fi de Grau. ETSEIB, 2012.
- [70] ÀREA MEROPOLITANA DE BARCELONA. *EDAR del Prat de Llobregat*. AMB, 2017.
<http://www.amb.cat/web/medi-ambient/aigua/instalacions-i-equipaments/detall/-/equipament/edar-del-prat-de-llobregat/276285/11818>.
- [71] KEMCORE. *Price Sulphuric Acid 98%*. KEMCORE, 2017.
<https://www.kemcore.com/sulphuric-acid-98.html#>.
- [72] GENERALITAT DE CATALUNYA. *Àcid sulfúric*. GENCAT, 2017.
- [73] ECOFILTRATION NORDIC AB. *Large-scale wastewater treatment*. Suècia, 2017.
<http://www.ecofiltration.se/en/reactive-filter-media/large-scale-wastewater-treatment/>.
- [74] BLASCO SAIZ, PEDRO. *Depósito de agua potable de 1.000 m³ de capacidad en Agudo (Ciudad Real)*. ICCP, 2010.
- [75] ICIS. *The Market. Fertilizer Prices*. ICIS, 2017.
- [76] AGÈNCIA CATALANA DE L'AIGUA. *I Congrés de l'aigua a Catalunya. Estat actual i perspectives de futur del sanejament i depuració de les aigües residuals a Catalunya*. Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient, 2015.

[77] BARBE, JACKY; DESJOBERT, CHRISTOPHE; NEVEU, GILLES. *Eliminación de fosfatos en aguas residuales urbanas. Alternativas entre el tratamiento biológico o fisicoquímico en el futuro*. Office International de l'Eau, 2000.

[78] AGUASRESIDUALES.INFO. *Costes de mantenimiento y conservación de una EDAR*. Espanya, 2014.

[79] ZEOCAT SOLUCIONES ECOLÓGICAS. *Zeolita Natural ZN AQUA*. Zeocat, 2017.

http://www.zeolita.eu/epages/ec8897.sf/es_ES/?ObjectPath=/Shops/ec8897/Products/ZN3081600355.

[80] AGUILÓ, P.; CONILL, C.; GULLÓN, M.. *Water reclamation plant of El Prat de Llobregat and water reuse management in the Metropolitan Area of Barcelona*. Area Metropolitana de Barcelona, 2011.

[81] ARMIJOS, CHABACO; CORTINA, JOSÉ LUIS; GUAYA, DIANA; FARRAN, ADRIANA; VALDERRAMA, CÉSAR. *Simltaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite*. Chemical Engineering Journal 271, p.204-213, 2015.